

SÉRIE A, N° 1073
N° D'ORDRE :
1917

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. XAVIER WACHÉ

1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE de la DISSOLUTION de l'ALUMINIUM et de ses ALLIAGES dans les ACIDES

2^E THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 27 novembre 1926, devant la Commission d'Examen

Jury. . .	{	MM. JEAN PERRIN	{	Président
		MARCEL GUICHARD		Examineurs
		C. MAUGUIN		

SÉRIE A, N° 1073

N° D'ORDRE :

1917

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. XAVIER WACHÉ

1^{RE} THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE de la DISSOLUTION de l'ALUMINIUM et de ses ALLIAGES dans les ACIDES

2^E THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le *24* novembre 1926, devant la Commission d'Examen

Jury. . .	{	MM. JEAN PERRIN	{	Président
		MARCEL GUICHARD		Examineurs
		C. MAUGUIN		

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... M. MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire..... P. APPELL.

Professeurs honoraires...
 P. PUISEUX.
 V. BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.



ÉMILE PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
H. ANDOYER.....	Astronomie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG.....	Géologie.
Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. GAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
Émile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
H. ABRAHAM.....	Physique.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY.....	Physique.
Charles PÉREZ.....	Zoologie.
A. LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
C. MAURAIN.....	Physique du globe.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. JOB.....	Chimie générale.
N.....	Géographie physique.
N.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
E. HÉROUARD.....	Zoologie.
Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
G. SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
E. PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
V. AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
A. GUILLET.....	Physique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
A. DEREIMS.....	Géologie.
R. DONGIER.....	Physique du globe.

Secrétaire..... Daniel TOMBECK.

A ma Mère

A Madame FERNAND ROY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553825_0024

A Monsieur GEORGES CHAUDRON

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM

ET DE SES ALLIAGES DANS LES ACIDES

..

TABLE des MATIÈRES

INTRODUCTION.	3
HISTORIQUE	5

Chapitre Premier

Première Partie. — TECHNIQUES.	9
Deuxième Partie. — EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.	13

Chapitre II

INFLUENCE de la VITESSE de SOLIDIFICATION sur la VITESSE de DISSOLUTION de l'ALUMINIUM dans l'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Première Partie. — RÉSULTATS.	19
Deuxième Partie. — INTERPRÉTATION. — THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE	22

Chapitre III

INFLUENCE du RECUIT sur la VITESSE de DISSOLUTION dans l'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Première Partie. — ALUMINIUM COULÉ	25
Deuxième Partie. — ALUMINIUM LAMINÉ	30
Troisième Partie. — SUR LA RECRISTALLISATION PAR RECUIT DES TOLES D'ALUMINIUM ET SUR LEUR DISSOLUTION DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE	32

Chapitre IV

INFLUENCE de l'ÉCROUISSAGE sur la DISSOLUTION de l'ALUMINIUM dans l'ACIDE CHLORHYDRIQUE	34
--	----

Chapitre V

Sur la « PÉRIODE d'INDUCTION » dans la DISSOLUTION de l'ALUMINIUM par l'ACIDE CHLORHYDRIQUE	37
--	----

Chapitre VI

Sur la DISSOLUTION de l'ALUMINIUM ORDINAIRE dans la SOUDE	45
CONCLUSIONS	49

INTRODUCTION

Le principal objet de ce travail est l'étude de la dissolution de l'aluminium ordinaire dans l'acide chlorhydrique et dans la soude.

Vers 1875, au cours de ses recherches sur la cinétique des systèmes hétérogènes solides-liquides, Boguski avait été amené à étudier la dissolution de l'aluminium dans les acides; il avait alors constaté des irrégularités, qu'il ne chercha pas à expliquer complètement et qui lui firent abandonner ce métal comme objet d'étude. Boguski adopta finalement le marbre, dont la dissolution ne présentait pas les mêmes anomalies.

Dans ce travail, nous avons essayé de déterminer les causes des irrégularités observées par Boguski. En étudiant la dissolution de l'aluminium, nous nous sommes conformé à l'idée que ce métal constitue avec ses impuretés un véritable alliage, dont la dissolution par les acides devait refléter, en quelque sorte, l'état physico-chimique, variable avec les traitements thermiques et mécaniques; nous avons cherché à préciser les rapports étroits qui existent entre la structure d'un alliage et sa résistance aux agents chimiques, en pensant que leur connaissance contribuerait à expliquer dans une certaine mesure le mécanisme de la corrosion des métaux.

Le plan adopté au cours de ce travail a été le suivant :

1° Exposé des théories relatives à la dissolution des métaux dans les acides.

2° Méthodes expérimentales utilisées.

3° Rôle de la solidification, du recuit, de la composition, de l'écrouissage et de la grosseur des grains dans la dissolution de l'aluminium ordinaire par l'acide chlorhydrique.

4° Etude du début de la dissolution dans l'acide chlorhydrique (ou « période d'induction ») en fonction de ces différents facteurs.

5° Dissolution de l'aluminium ordinaire dans la soude.

6° Conclusions.

Nous prions M. G. Chaudron, sous-directeur du Laboratoire de Chimie minérale au Collège de France et chef de travaux de métallurgie à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, de recevoir, ici, nos plus sincères remerciements et l'expression de notre plus vive gratitude pour nous avoir dirigé et conseillé au cours de ces recherches.

Qu'il nous soit permis de saluer la mémoire de M. A. de Gramont, membre de l'Institut, qui, avec beaucoup de bienveillance, nous avait initié à la pratique de l'analyse spectrale.

Nous remercions M. H. Le Chatelier, membre de l'Institut, qui a présenté à l'Académie des Sciences plusieurs conclusions de ce travail.

Nous remercions également M. C. Matignon, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, et M. A. Cornu-Thénard, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, qui ont bien voulu nous permettre de faire ces recherches dans leurs laboratoires.

Enfin, nous ne saurions oublier le Service Technique de l'Aéronautique, qui nous a encouragés à entreprendre ces recherches et nous a accordé un très précieux concours matériel.

HISTORIQUE

Les travaux antérieurs sur la dissolution chimiques des solides dans les liquides ont permis de formuler deux théories de la dissolution : la théorie de la diffusion et, s'appliquant plus spécialement aux métaux, la théorie électro-chimique. Ils ont, en même temps, montré que la dissolution des métaux dans les acides comprend le plus souvent deux phases successives : pendant la première phase (période d'induction), la vitesse de dissolution augmente alors que la concentration diminue ; pendant la seconde, la vitesse de dissolution diminue en même temps que la concentration.

De la Rive ⁽¹⁾ (zinc et alliage du zinc), puis Guldberg et Waage ⁽²⁾ (zinc, magnésium, aluminium, fer), trouvent que la vitesse de dissolution des différents métaux passe par un maximum, en fonction du temps. De la Rive observe, en outre, que les alliages de zinc se dissolvent plus rapidement que le zinc pur dans l'acide sulfurique étendu, et que la vitesse de dissolution du zinc ordinaire ne croît pas en même temps que la concentration de l'acide sulfurique, mais qu'elle passe par un maximum pour une solution renfermant, en poids, trente pour cent d'acide.

En 1876, Boguski ⁽³⁾ fait quelques recherches sur la dissolution du zinc, de l'aluminium et du cadmium ; ces métaux ne lui donnent pas de résultats concordants, ce qu'il attribue à la nature de la surface et à la structure du métal. Il passe à l'étude de la dissolution du marbre, qui ne présente pas les mêmes anomalies, et il vérifie la loi suivante, adoptée depuis pour les systèmes hétérogènes solides-liquides : *la vitesse de dissolution est proportionnelle :*

1°) à la surface du corps solide ;

2°) à la concentration de l'acide ;

ce que l'on peut traduire par la formule :

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = K S (C - x)$$

où C est la concentration initiale de l'acide, S la surface de la phase solide, $C - x$ la concentration de l'acide au temps t . Par intégration, la formule précédente devient :

$$K = \frac{1}{S t} \log \frac{C}{C - x}$$

K représentant le coefficient de vitesse.

En collaboration avec Kajander, Boguski constate que les acides forts, à concentrations moléculaires égales, attaquent le marbre avec la même vitesse.

Théorie de la diffusion.

La formule (1) a été également vérifiée par Noyes et Whitney ⁽⁴⁾ dans le cas de la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.

Noyes et Whitney ont émis l'hypothèse qu'à la surface du solide et de la solution existait une couche intermédiaire dont la concentration était celle de la saturation ; la vitesse de dissolution dépendrait uniquement de la vitesse de diffusion, dans le reste de la solution, de la substance existant en solution saturée dans la couche intermédiaire, la quantité d'acide diffusant en sens inverse étant équivalente.

(1) A DE LA RIVE. — *Ann. Chim. phys.*, 43 p. 425 (1830).

(2) M. GULDBERG et P. WAAGE. — *Études sur les affinités chimiques* (Christiania, 1867).

(3) BOGUSKI et KAJANDER. — *Kosmos* I, 575 (1876) — *Ber. d. d. chem. Ges.* 10 34 (1877).

(4) NOYES et WHITNEY. — *Z. f. physik. Chemie.* 23. 689 (1897).

Nernst ⁽¹⁾ a généralisé l'hypothèse de Noyes et Whitney et a admis que, dans un grand nombre de réactions en systèmes hétérogènes, la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit à la surface de séparation des deux phases est infiniment grande par rapport à la vitesse de diffusion.

En désignant par δ l'épaisseur de la couche saturée, par S sa surface, la quantité d'acide dx diffusant pendant le temps dt est :

$$(2) \quad dx = \frac{S D}{\delta} (C - x) dt$$

car, au voisinage de la phase solide, la concentration de l'acide est nulle, et à l'intérieur de la couche saturée elle est $C - x$, à l'instant t , C désignant la concentration initiale. D est le coefficient de diffusion de l'acide, par unité de surface, par seconde et pour une différence de concentration égale à l'unité.

La formule (2) est analogue à la formule (1) de Boguski, qui est valable pour les cas de dissolution simple et a été vérifiée par L. Bruner et St-Tolloczko ⁽²⁾, par Drucker ⁽³⁾.

En comparant les équations (1) et (2), il vient :

$$(3) \quad K = \frac{D}{\delta}$$

la vitesse de dissolution est donc égale au coefficient de diffusion divisé par l'épaisseur de la couche adhérente au solide. Elle doit augmenter avec l'agitation, δ diminuant.

Il ne faut pas oublier que les considérations de Nernst s'appliquent seulement aux cas où la vitesse de réaction, à la surface de séparation des deux phases, est beaucoup plus grande que la vitesse de diffusion : c'est toujours la plus faible des deux vitesses qui règle le phénomène. Ainsi, la vitesse de dissolution dans l'eau de l'anhydride arsénieux est inférieure à celle calculée par application de la théorie de la diffusion, ce qui peut s'expliquer par la lenteur avec laquelle s'effectue l'hydratation de l'As² O³.

E. Brunner ⁽⁴⁾ a cherché à vérifier la théorie de Nernst. Dans un certain nombre de cas, il y a accord entre l'expérience et la théorie; par exemple, à la température de 20° les rapports des constantes de vitesse de dissolution de la magnésie dans les acides acétique, benzoïque et formique, sont égaux aux rapports des coefficients de diffusion de ces acides. De plus, la constante de vitesse relative à l'acide acétique est plus grande que celle relative à l'acide benzoïque, bien que celui-ci soit trois fois plus dissocié.

Par contre, il ne ressort pas nettement des expériences de Brunner que la dissolution du magnésium métallique dans les acides se fasse conformément à la théorie de la diffusion. L'une des conséquences de cette théorie est que les vitesses de dissolution, par le même acide, de diverses bases peu solubles ou des métaux correspondants devraient être les mêmes; dans l'acide chlorhydrique, le magnésium se dissout bien avec la même vitesse que la magnésie à la température de 20°, mais à la température de 30° les deux vitesses sont notablement différentes.

Une autre conséquence est la suivante : toutes choses égales, la vitesse de dissolution dans l'eau d'un acide solide serait égale à la vitesse de dissolution, dans les solutions aqueuses de ce même acide, des bases peu solubles ou des métaux. Brunner déclare que le magnésium se dissout dans l'acide benzoïque avec la même vitesse que l'acide benzoïque lui-même dans l'eau, mais il avoue qu'il n'est pas parvenu à répéter cette expérience.

Quant à la dissolution du zinc, Brunner démontre qu'elle n'obéit pas à la théorie de la diffusion. On a supposé que la vitesse de dissolution était limitée par la lenteur avec laquelle se forme l'hydrogène ordinaire dans la phase métallique, d'après la réaction :



(1) NERNST. — *Z. f. Elektroch.* 7.267 (1900) — *Z. f. physik. Chemie.* 47. 52 (1904).

(2) L. BRUNER et ST-TOLLOCZKO. — *Z. f. physik. Chemie.* 35.283 (1900)

(3) DRUCKER. — *Z. f. anorg. Chemie.* 29. 459 (1902).

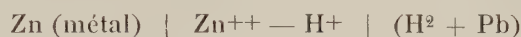
(4) E. BRUNNER. — *Z. f. physik. Chemie.* 47 (1904) 81.

Théorie électrochimique.

Ericson-Auren et Palmaer ⁽¹⁾ ont critiqué en détail la théorie de E. Brunner; ils estiment que le rôle de la diffusion, sans être nul, est d'importance secondaire dans tous les cas jusqu'à présent connus de dissolution des métaux par les acides, et ils expliquent ce phénomène par leur théorie du « courant local ».

Cette théorie avait déjà été formulée par De la Rive ⁽²⁾ et par Spring et Van Aubel ⁽³⁾; ces auteurs ont étudié la dissolution du zinc impur et ils ont supposé que les métaux étrangers forment avec les particules de zinc des éléments galvaniques dans lesquels le zinc joue le rôle d'anode et entre en solution, tandis que l'hydrogène se dégage sur les cathodes constituées par les impuretés. Ils expliquent que la « période d'induction », c'est-à-dire le début de la dissolution pendant lequel la vitesse augmente peu à peu jusqu'à un maximum, correspond à la mise à nu progressive, par l'action de l'acide, d'une infinité de couples galvaniques à la surface du métal. Ces couples galvaniques existent aussi dans les métaux purs par suite de l'hétérogénéité physique du métal (anisotropie des grains cristallins, écrouissage local, etc.).

Ericson-Auren et Palmaer ⁽⁴⁾ vont plus loin et déterminent *a priori* la vitesse de dissolution du zinc contenant 0,7 % de plomb, à l'aide de la force électromotrice A de l'élément :



La vitesse de dissolution de cet alliage Zn—Pb serait :

$$(4) \quad V = \frac{0,217}{C} X (A + 2 \log C_{\text{H}^+} - \log C_{\text{Zn}^{++}})$$

où :

X = conductibilité de la solution;

C = capacité électrique du système;

A = force électromotrice de l'élément local;

C_{H^+} et $C_{\text{Zn}^{++}}$ = concentrations des ions H et Zn .

Les résultats des expériences d'Ericson-Auren et Palmaer sont d'accord avec les valeurs calculées à l'aide de la formule (4). Sans insister davantage sur cette question, il suffit de dire que la théorie du « courant local », au point où l'ont développée Ericson-Auren et Palmaer, explique, au moins qualitativement, la faible influence de la température sur la vitesse de dissolution du zinc; en effet, d'après la formule (4), la vitesse de dissolution dépend de la force électromotrice de l'élément local et de la conductibilité de la solution; ces deux grandeurs varient en sens inverse avec la température et il en résulte une sorte de compensation des deux effets.

Cette théorie explique également l'influence des électrolytes sur la vitesse de dissolution du magnésium, et l'existence d'un maximum dans la vitesse de dissolution en fonction de la concentration de différents acides, correspondant à un maximum de leur conductibilité.

Sur ces différents points, la théorie de la diffusion ne jette aucune lumière.

Parmi les travaux plus récents sur la vitesse de dissolution des métaux dans les acides, il faut signaler ceux de Centnerszwer; cet auteur a étudié la dissolution du zinc et des alliages de zinc, principalement dans l'acide chlorhydrique ⁽⁵⁾.

Centnerszwer suppose que la loi de Boguski s'applique à la dissolution du zinc et il l'écrit sous la forme :

$$\frac{dv}{dt} = K S \left(C - \frac{v_0}{11.206 V} \right)$$

(1) ERICSON-AUREN et PALMAER. — *Z. f. physik. Chemie*, 56 (1906) 689.

(2) DE LA RIVE. — *Loc. cit.*

(3) SPRING et VAN AUBEL. — *Ann. Chim. Phys.* (6) 11,505 (1887) — *Z. f. physik. Chemie*, 1,465 (1887).

(4) ERICSON-AUREN et PALMAER. — *Z. f. physik. Chemie*, 39 (1902) — 45,182 (1903).

(5) CENTNERSZWER et SACHS. — *Z. f. physik. Chemie*, 87,692 (1914) — 89,213 (1915) — 92,563 (1918).

CENTNERSZWER et DRUCKER. — *Journ. de Chimie physique*, 162 (1915) — 196 (1915).

avec

K = constante de vitesse ;

v_0 = volume d'hydrogène (0°, 760 mm.) dégagé au temps t ;

V = volume de la solution en cm^3 ;

C = concentration initiale de la solution (en équivalents grammes par cm^3) ;

S = surface de l'échantillon.

La constante de vitesse K est déterminée à l'aide de la formule :

$$(5) \quad K = \frac{11.206 \times 2.303}{S t} \log \frac{11.206 C V}{11.206 C V - v_0}$$

obtenue par intégration de la formule précédente.

D'après Centnerszwer, la valeur de K n'est sensiblement constante, et la dissolution du zinc ne suit la loi de Boguski, qu'après une période d'induction extrêmement longue, pendant laquelle le zinc passerait de l'état passif à l'état actif.

Au contraire, dans le cas du magnésium, également étudié par Centnerszwer (1), la période d'induction est fort courte et ne peut être observée qu'avec de faibles concentrations en acide. Centnerszwer estime que la dissolution du magnésium dans l'acide chlorhydrique se fait conformément à la théorie de la diffusion (Nernst), le coefficient de température de la vitesse de réaction étant du même ordre de grandeur que le coefficient de température de la constante de diffusion de l'acide chlorhydrique, dans le même intervalle de température.

La méthode de Centnerszwer a été utilisée par plusieurs auteurs pour étudier l'influence des impuretés ou des métaux étrangers sur la vitesse de dissolution. Bell et Patrick (2) ont recherché l'influence du cuivre sur la dissolution du fer dans HCl et SO_4H^2 ; le cuivre diminue la vitesse de dissolution du fer.

Vondracek et J. Izack-Krizko (3) ont étudié l'influence des impuretés sur la dissolution du zinc.

Plusieurs résultats de notre travail ont déjà été publiés antérieurement et ont fait l'objet des communications suivantes : *Comptes Rendus*, 180 (1925) 1.495. — *Bull. Soc. Chim.*, 38 (1925) 1.108. — *Congrès de Chimie Industrielle*, Paris, octobre 1925.

(1) CENTNERSZWER. — *Rec. des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 42 (1923) p. 579 et 1.065.

(2) F.K. BELL et W. PATRICK. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 452-465 (1921).

(3) R. VONDRACEK et J. IZACK-KRIZKO. — *Rec. Trav. Chim.*, 376-389 (1925).

CHAPITRE PREMIER

PREMIÈRE PARTIE. — TECHNIQUES

1° Vitesse de dissolution.

La constante de dissolution K , telle qu'elle est définie par l'équation (5) utilisée par Centnerszwer, est théoriquement indépendante de la concentration de l'acide : on suppose que la dissolution se fait suivant la loi de Boguski; K représente, dans ces conditions, la vitesse de dissolution par unité de surface et pour une concentration égale à l'unité (formule 1).

Ne sachant pas, *a priori*, si la loi de Boguski s'applique à la dissolution de l'aluminium et si la vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide, nous avons opéré de la façon suivante : nous avons déterminé la vitesse de dissolution par unité de surface, pour une concentration d'acide et une température données, en nous plaçons dans des conditions telles que la concentration puisse être considérée comme sensiblement constante pendant la durée d'une expérience.

Le métal étudié avait la forme de petits cubes, découpés à la scie et passés au papier de verre 000. Pour le magnésium et l'aluminium, des cubes de 2 à 3 millimètres de côté suffisent. Ce mode d'échantillonnage présente l'avantage de pouvoir étudier les diverses régions d'un lingot ou d'une pièce métallique quelconque; un écrouissage superficiel est inévitable, mais n'a qu'une importance secondaire.

En désignant par k la constante de dissolution par unité de surface, pour la concentration et la température envisagées, on peut écrire :

$$(6) \quad \frac{dv}{dt} = k S$$

v étant le volume de gaz (0°, 760 mm.) dégagé à l'instant t depuis le début de l'expérience, et S la surface de l'échantillon à cet instant.

L'expérience montre que le métal garde sa forme géométrique initiale pendant la majeure partie de la dissolution; on peut donc écrire qu'à un instant donné, la surface de l'échantillon est proportionnelle à la puissance $2/3$ de la masse de métal au même instant et, par suite, à la puissance $2/3$ de l'expression $V - v$, V désignant le volume de gaz dégagé après dissolution complète.

L'équation (6) devient :

$$(7) \quad \frac{dv}{dt} = k \cdot 6 \left(\frac{V - v}{A \rho} \right)^{\frac{2}{3}}$$

avec A = nombre de centimètres cubes (0°, 760 mm.) d'hydrogène dégagés par la dissolution de un gramme de métal;

ρ = densité du métal.

L'intégration de l'équation (7) donne ⁽¹⁾ :

$$(8) \quad k = \frac{(A \rho)^{\frac{2}{3}}}{2} \cdot \frac{\sqrt[3]{V - v_1} - \sqrt[3]{V - v_2}}{t_2 - t_1}$$

(1) A. SIEVERTS et P. LUEG ont fait un calcul de ce genre pour définir la dissolution de fils métalliques dans les acides, en présence de « poisons anti-catalytiques ». *Z. f. anorg. Chemie* 126, 196 (1923).

d'où, en posant :

$$(9) \quad K = k \times \frac{2}{(A \rho)^{\frac{2}{3}}}$$

$$(10) \quad K = \frac{\sqrt[3]{V - v_1} - \sqrt[3]{V - v_2}}{t_2 - t_1}$$

En calculant K à l'aide de la formule (10) dans les conditions suivantes : lecture au 1/10 de centimètre cube, $V = 100 \text{ cm}^3$, $v = 20 \text{ cm}^3$, $v = 60 \text{ cm}^3$, avec, par exemple, $t_2 - t_1 = 10$ minutes, l'erreur commise sur K est inférieure à 4 %.

Dans les résultats, nous utiliserons généralement la valeur K définie par l'équation (10); si l'on voulait comparer les vitesses de dissolution de métaux différents (pour une concentration et une température données), il faudrait utiliser les valeurs k données par l'équation (9).

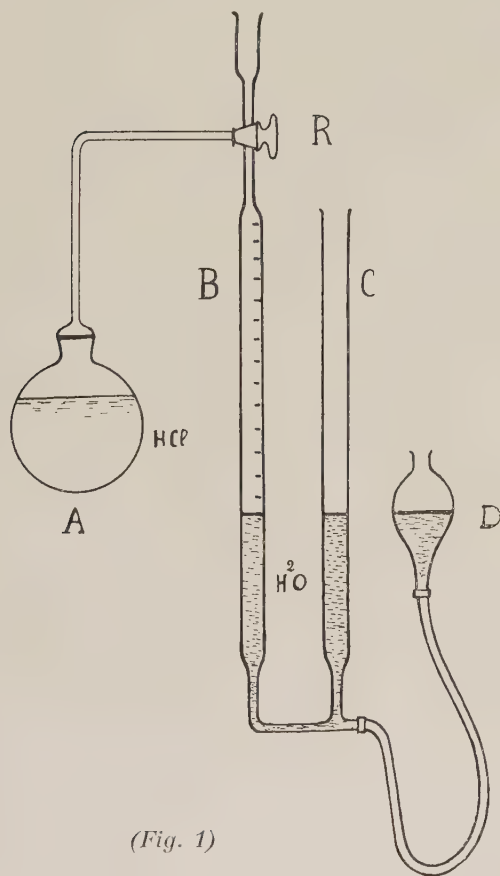
Enfin, pour un même métal, nous ne tiendrons pas compte des différences de densité dues à l'érouissage; dans le cas de l'aluminium, en admettant une densité de 2,56 pour le métal fondu et de 2,67 pour le métal laminé, l'erreur commise de ce fait n'atteint pas 3 %.

Appareil. — Le dispositif expérimental est représenté schématiquement par la figure 1.

La dissolution se fait dans le ballon A, d'une capacité de 350 cm³ environ, plongé dans un thermostat réglé au 1/10 de degré. Ce ballon communique avec une burette de 50 cm³, graduée en 1/10 de centimètre cube, le zéro de la graduation étant à la partie supérieure.

Un tube vertical C et un réservoir mobile D permettent de faire les lectures à la pression atmosphérique.

Lorsque le volume recueilli était supérieur à 50 cm³, il suffisait, en manœuvrant le robinet à trois voies R et le réservoir D, de chasser le gaz occupant la burette, après avoir pris soin d'isoler à la pression atmosphérique le gaz du ballon. Puis, on amenait le niveau dans la burette au zéro de la graduation



(Fig. 1)

tion et on recueillait de nouveau le gaz. Les résultats obtenus, dans ces conditions, étaient satisfaisants et ne nécessitaient pas un montage beaucoup plus compliqué.

La liqueur d'attaque n'était pas agitée; son volume n'était pas inférieur à 200 cm³, de façon à réduire au minimum l'espace nuisible du ballon et la variation de la concentration de l'acide au fur et à mesure de la dissolution. En admettant la dissolution complète de l'échantillon, avec V égal à 100 cm³, et en utilisant 200 cm³ d'HCl 2N, la variation de concentration entre le début et la fin de l'expérience atteindrait 2 %. Pratiquement, le volume d'hydrogène utilisé pour la détermination de K n'était que la moitié environ du volume total V ; l'appauvrissement en acide était donc de 1 %; nous montrerons plus tard que cela entraînerait une erreur sur K d'environ 2 %, dans le cas de l'aluminium et avec de l'acide HCl 2 N (influence de la concentration).

2° Analyse spectrale et analyse chimique.

Dans l'étude de la dissolution des métaux, il est aussi important de définir le métal utilisé (par sa composition, par les traitements thermiques ou mécaniques, etc.), que les conditions dans lesquelles se fait la dissolution.

L'analyse spectrale nous a rendu les plus grands services, dans la détermination de la composition chimique des métaux étudiés.

La méthode adoptée a été celle préconisée par M. de Gramont ⁽¹⁾; cette méthode consiste à prendre le spectre d'étincelle de la substance à étudier : dans ce spectre figurent les « raies ultimes » des différents corps étrangers existant dans la substance à l'état de traces; au fur et à mesure que la teneur d'une impureté augmente, apparaissent, outre les raies ultimes, des raies de grande sensibilité, puis des raies moins sensibles, et ainsi de suite. Avec un peu d'habitude, on peut se faire une idée de l'importance des impuretés reconnues et déterminer celles dont il est nécessaire de faire le dosage par voie chimique.

Les raies ultimes de la plupart des corps ont été déterminées systématiquement par M. de Gramont; la lecture d'un spectrogramme en a été rendue sûre et rapide. On dispose le spectrogramme sur la platine d'un comparateur, dont les divisions micrométriques ont été transformées, par une expérience préalable, en longueur d'ondes, au moyen d'une courbe construite à l'aide d'un spectre de référence connu.

Cette courbe permet de dresser la liste des divisions micrométriques du comparateur qui correspondent aux raies ultimes rangées par ordre de longueur d'ondes; il suffit, ensuite, de constater, pour ces divisions micrométriques seules, s'il y a, ou non, une raie dans le spectre. Cette méthode évite la lecture, une à une, de toutes les raies d'un spectre; dans les cas d'incertitude, on recherche, en outre, les raies de grande sensibilité.

Il faut ajouter que l'analyse spectrale ne donne que très peu d'indications pour les métalloïdes.

Nous avons utilisé comme spectres de référence, selon les cas, le fer, l'alliage plomb-cadmium, et aussi le cuivre, dont nous avons déterminé l'ordre de disparition des raies dans les alliages aluminium-cuivre ⁽²⁾.

Le spectrographe était un spectrographe Hilger, à système optique en quartz : prisme de Cornu de 60°, faces du sprisme de 41 × 65 mm., objectifs de collimateur et de chambre de 52 mm. de diamètre et de 610 mm. de foyer. Avec des plaques Jougla « bande mauve », cet appareil donne la région du spectre comprise entre 4.800 et 2.160 unités angstroems. Une lentille cylindro-sphérique permettait de projeter sur la fente du spectrographe l'image de l'étincelle. Le dispositif producteur d'étincelle était celui du constructeur Beaudoin; ce dispositif comprend un transformateur débitant sur un éclateur aux bornes duquel est monté un circuit oscillant formé de deux condensateurs en série réunis par une self; l'étincelle résulte du voltage uniquement dû à la haute fréquence de cette self.

La *photographie I* reproduit la région, comprise entre 2.300 et 3.600 angstroems, des spectres de 6 aluminiums étudiés dans ce travail. Outre de très nombreuses raies du fer masquant la plupart des raies du silicium, figurent deux raies du magnésium : $\lambda\lambda$ 2.795,6 et 2.802,8 caractéristiques de traces de ce corps. Les raies du carbone, du calcium et du sodium (?) sont très faibles et n'apparaissent pas sur l'agrandissement. Le spectre de l'aluminium IV renferme, en outre, les raies ultimes du cuivre : $\lambda\lambda$ 3.247,5 et 3.274,0. Les teneurs en fer et en silicium sont les suivantes :

		F %	Si %
Aluminium	I	0,15	0,22
—	II	non dosé	non dosé
—	III	0,52	0,34
—	IV	1,28	0,33
—	V	0,68	0,54
—	VI	0,68	0,69

(1) En particulier : *L'analyse spectrale appliquée à l'analyse chimique*, LECOQ DE BOISBAUDRAN et A. DE GRAMONT, Hermann, édit., Paris, 1923.

Cf. également A. DE GRAMONT, *Rev. Mét.*, XIX, p. 90 (1922).

(2) Comptes Rendus, t. 177 (1923) p. 39.



Aluminium

VI

V

IV

III

II

I

Photographie I

Région 2.300 - 3.600 Angstroems des spectres d'étincelle des aluminiums I - VI

Elles n'ont pu être déterminées pour l'aluminium II à cause du manque de matière; l'analyse spectrale montre, d'ailleurs, que cet aluminium est relativement assez pur.

Pour doser le silicium, on dissolvait 2 à 3 grammes de métal par un mélange d'acide sulfurique (30 cm³), nitrique (30 cm³) et chlorhydrique (60 cm³), avec une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque ne fût pas trop violente. On chauffait vers la fin de l'opération et on évaporait ensuite à fumées blanches pour insolubiliser la silice, que l'on dosait par les méthodes habituelles.

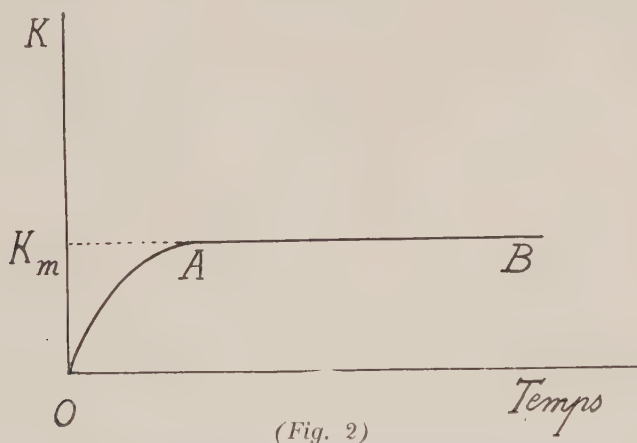
Le fer était dosé sur une prise spéciale de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de métal, que l'on dissolvait par l'acide chlorhydrique. On précipitait le fer en présence d'acide tartrique par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, après addition de chlorhydrate d'ammoniaque. On redissolvait le sulfure de fer par l'acide sulfurique, on faisait bouillir la solution obtenue, dans laquelle on titrait le fer, par le permanganate, après réduction au moyen du zinc des sels ferriques qui avaient pu se former.

DEUXIÈME PARTIE. — EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique

La dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique, comme celle des métaux dans la plupart des cas, comprend deux périodes : la période initiale ou période d'induction, pendant laquelle la vitesse de dissolution par unité de surface augmente régulièrement, et la période que l'on peut considérer comme normale, pendant laquelle la vitesse de dissolution diminue en même temps que la concentration d'acide, en suivant à peu près la loi de Boguski.

La courbe théorique représentant en fonction du temps la variation de la valeur K définie par l'équation (10) est donnée à la *figure 2*.



Variation de la vitesse de dissolution par unité de surface en fonction du temps
(Concentration supposée constante)

Dans cette courbe, la branche OA correspond à la période d'induction, et la branche AB à la seconde phase de la dissolution. Dans les conditions expérimentales théoriques définies plus haut, la concentration de la liqueur d'attaque étant supposée constante, cette branche AB serait horizontale; pratiquement, elle tend au bout d'un certain temps à se rapprocher de l'axe des abscisses par suite de la diminution de la concentration de l'acide et de la déformation progressive de l'échantillon. Néanmoins, cette partie de la courbe, après la fin de la période d'induction, reste horizontale pendant un temps appréciable : l'ordonnée correspondante K_m est bien définie et peut servir à caractériser la vitesse de dissolution du métal.

Il peut être intéressant, dans certains cas, de représenter la variation de K , non plus en fonction du temps, mais en fonction du dégagement lui-même.

Par de nombreuses expériences sur des échantillons d'aluminium de provenances et de compositions diverses, nous avons d'abord vérifié qu'il existe, une fois la période d'induction terminée, une valeur bien définie de la vitesse de dissolution par unité de surface.

On obtient effectivement dans chaque expérience une valeur déterminée K (formule 10); si l'on répète l'expérience avec des échantillons identiques provenant d'un même lingot de métal et si l'on compare les valeurs correspondantes de la vitesse de dissolution K , on trouve parfois une concordance très satisfaisante. Assez souvent, par contre, les résultats présentent des écarts notables, au point qu'on pourrait douter de l'efficacité de la méthode utilisée.

Des anomalies de ce genre ont déjà été signalées par différents auteurs; Centnerszwer et Sachs les mentionnent dans leurs expériences sur la dissolution du zinc dans HCl et SO_4H_2 . Mais aucune étude systématique n'en a été faite.

Comme exemple de ces irrégularités, nous avons porté au tableau I deux expériences faites dans des conditions identiques sur deux échantillons prélevés dans un bloc d'aluminium coulé, titrant 99,7 % d'Al (le plus pur qui ait été rencontré). Les valeurs de K obtenues dans ces deux expériences sont respectivement $1,24 \cdot 10^{-2}$ et $0,96 \cdot 10^{-2}$; elles diffèrent d'environ 25 %.

Tableau I

Aluminium I à 99,7 % d'Al. — Attaque par 100 cm³ HCl 2,92 N, à 19° C, sans agitation
 N° 1 (0 gr. 078) N° 2 (0 gr. 082)

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K	t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0	-		0	0,0		
35	2,3	0,06	0,1	45	1,3	0,03	
50	7,2	0,32	0,5	55	2,7	0,14	0,2
60	12,3	0,51	0,87	71	8	0,33	0,5
70	17,9	0,56	0,99	80	13,6	0,62	1,02
80	23,2	0,53	0,98	90	20,3	0,67	1,16
90	28,2	0,50	0,97	100	27,4	0,71	1,3
100	32,9	0,47	0,96	110	33,8	0,64	1,24
110	37,2	0,43	0,92	120	39,9	0,61	1,26
120	41,4	0,42	0,94				
100 K = 0,96				100 K = 1,24			

Ainsi que nous le ferons par la suite au cours de ce travail, nous avons fait figurer dans chaque expérience, en même temps que K , la vitesse $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ du dégagement observé : en supposant toujours la concentration constante, cette vitesse $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ augmente pendant la période d'induction, passe par un maximum à la fin de cette période, puis diminue en même temps que la surface de l'échantillon. L'existence de ce maximum peut être utilisée pour déterminer la fin de la période d'induction.

Les anomalies observées pouvaient provenir soit du métal lui-même, soit du mode expérimental. Nous traiterons plus loin, en détail, l'influence de la structure du métal, qui est de beaucoup la plus importante, pour exposer tout de suite des résultats particulièrement concordants qui nous ont permis de conclure que la technique adoptée n'était pas en cause.

Nous avons cherché, dans cet ordre d'idées, l'influence de la masse de l'échantillon et de l'état de sa surface, et aussi celle de l'agitation, de la concentration et de la température de la liqueur d'attaque.

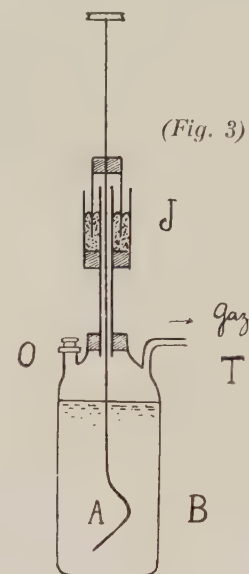
Le tableau II résume les résultats d'expériences faites sur l'influence de la masse et de l'état de la surface de l'échantillon. L'écart entre les valeurs extrêmes : 1,60, 10^{-2} et 1,71, 10^{-2} , est de l'ordre de 6 %, supérieur de bien peu aux erreurs d'expériences.

Tableau II

INFLUENCE DE LA MASSE ET DE L'ÉTAT DE LA SURFACE DES ÉCHANTILLONS
SUR LEUR VITESSE DE DISSOLUTION

Aluminium II. — 200 cm³ HCl 2,79 N, à 19° C, sans agitation

MASSE DE L'ÉCHANTILLON	ÉTAT DE LA SURFACE	100 K
gr.		
0,216	Papier de verre 000	1,71
0,180	—	1,66
0,157	—	1,68
0,099	—	1,68
0,188	Poli	1,60
0,098	—	1,60



Les expériences sur l'agitation ont été faites avec l'appareil schématiquement représenté à la figure 3.

L'agitation était réalisée à l'intérieur du flacon B à l'aide de l'agitateur A, l'étanchéité de l'appareil étant assurée par le joint à mercure J. Une ouverture O permettait de laisser tomber au moment voulu l'échantillon à étudier, qui était abandonné à lui-même au milieu du liquide. Cet appareil était exclusivement destiné à rechercher l'influence d'une agitation accidentelle; l'examen du tableau III montre que, pas plus que la masse ou l'état de la surface de l'échantillon, l'agitation de la solution n'est cause des irrégularités signalées plus haut.

Tableau III

INFLUENCE DE L'AGITATION SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION

Aluminium II. — Échantillons de 0 gr. 124, attaqués par 250 cm³ HCl 2,51 N, à 15°5

	AGITATION DU LIQUIDE	100 K
N° 1	Nulle	1,33
N° 2	180 tours par minute	1,42
N° 3	240 —	1,30

Les expériences faites sur l'aluminium laminé, tel qu'il est livré dans le commerce, ont donné des résultats très concordants; en même temps qu'elles justifient les conditions expérimentales dans lesquelles la vitesse de dissolution a été étudiée, elles montrent que

l'homogénéité du métal, obtenue par laminage, se traduit par une régularité très nette de sa vitesse de dissolution.

Le tableau III *bis* résume les expériences faites sur un aluminium laminé, renfermant en particulier 0,69 Si % et 0,68 Fe %; malheureusement, les différents traitements subis par cet aluminium n'étaient pas connus. Il a été, néanmoins, utilisé, à cause de la concordance des résultats obtenus, pour vérifier qu'une agitation accidentelle n'a pas d'influence sur la vitesse de dissolution et pour se faire une idée de l'influence de la température et de la concentration de la liqueur d'attaque.

Tableau III bis

INFLUENCE DE L'AGITATION, DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPÉRATURE
SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION

Aluminium laminé (Si 0,69 %, Fe 0,68 %)

CARACTÉRISTIQUES		TEMPÉRATURE	AGITATION	100 K
		degrés		
1°	HCl 2,55 N	18,4	Nulle	2,24
	—	—	—	2,24
	—	—	—	2,24
	—	—	—	2,27
	—	—	—	2,28
	—	—	—	2,25
	—	—	140 t./m.	2,21
	HCl 1,99 N	—	Nulle	1,35
	—	—	—	1,35
	HCl 4,72 N	—	—	6,99
2°	HCl 2,55 N	0	Nulle	0,82
	—	18,4	—	2,25
	—	23,5	—	2,94
	—	28,4	—	3,83
	—	—	—	3,83
	—	47	—	10,65

Les courbes des *figures* 4 et 5 représentent la variation de K en fonction de ces deux derniers facteurs. La vitesse de dissolution observée croît plus vite que la concentration de l'acide chlorhydrique; dans le cas de l'aluminium, la loi de Boguski n'est donc qu'approchée. Quant à l'influence de la température, elle peut se traduire en disant que la vitesse de dissolution double pour une élévation de 15° environ.

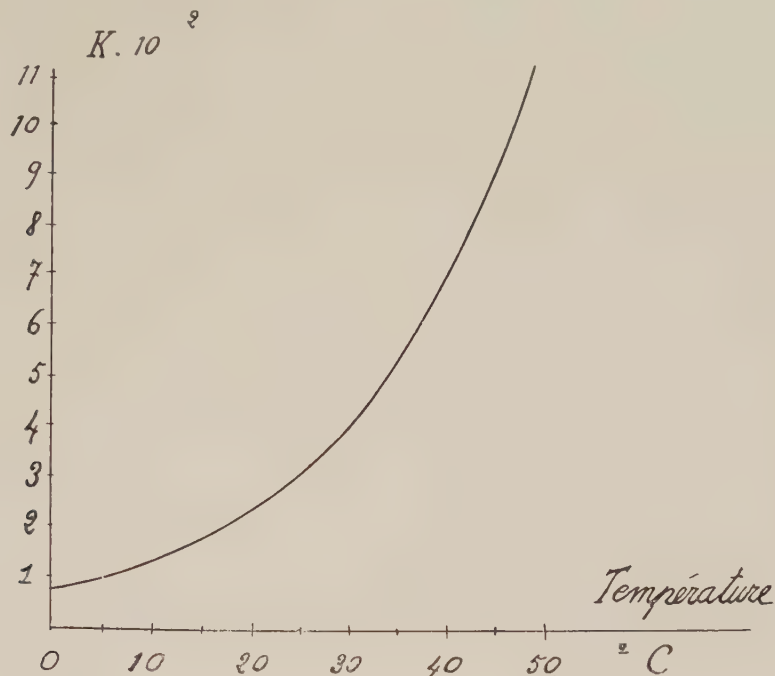
Si l'on admet que la vitesse de dissolution des différents aluminiums étudiés varie suivant une loi identique avec la concentration de l'acide, on déduit de l'examen de la *figure* 5 qu'un appauvrissement en acide de l'ordre de 1 % entraîne une diminution de 2 % pour la vitesse de dissolution (cas de l'acide HCl 2 N).

Les irrégularités observées dans la dissolution de l'aluminium brut de coulée ne pouvant pas être attribuées à la méthode expérimentale, nous avons été amené à rechercher si elles ne provenaient pas du métal lui-même.

L'aluminium, tel qu'il est fabriqué actuellement ⁽¹⁾, n'est pas un métal pur; il serait

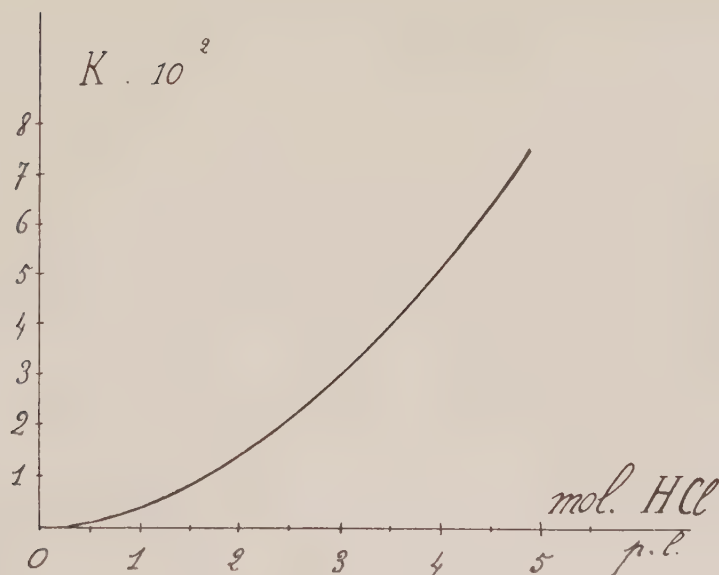
(1) Aux États-Unis, le procédé HOOPRES permettrait d'obtenir de l'aluminium à 99,98 % (1925).

plus exact de le considérer comme un alliage avec, principalement, du fer et du silicium ($\text{Al} \leq 99,7 \%$). Il n'y a donc rien d'in vraisemblable à ce que les propriétés chimiques de cet alliage, et, en particulier, sa vitesse de dissolution dans les acides, soient fonction de son état physico-chimique et de sa structure, comme le sont ses propriétés mécaniques,



(Fig. 4)

Influence de la température sur la vitesse de dissolution.
Aluminium laminé (Si 0,69%, Fe 0,68%). Temp. 18°,4. Sans agitation



(Fig. 5)

Influence de la concentration sur la vitesse de dissolution.
Aluminium laminé (Si 0,69%, Fe 0,68%). Temp. 18,4. Sans agitation

electriques ou autres; et l'on peut concevoir que la vitesse de dissolution dépende de la constitution chimique de l'alliage, de l'existence de solutions solides, d'eutectique ou de combinaisons définies, et en même temps de la finesse, l'orientation, la répartition des grains cristallins :

Les anomalies signalées plus haut ne proviennent-elles pas de ce que, par suite d'inégalités locales dans les traitements thermiques ou mécaniques subis, les différents points d'un lingot ou d'une pièce n'ont pas le même état physico-chimique, ni la même structure, et, par suite, ne peuvent pas avoir la même vitesse de dissolution dans les acides ? Il nous faut donc étudier comment les différents traitements agissent sur la dissolution de l'aluminium.

Rappelons d'abord que, d'après les travaux les plus récents, la solubilité du fer dans l'aluminium est extrêmement faible; le fer se trouverait en partie à l'état du composé Fe Al_3 , en partie à l'état d'un constituant (fer-silicium ou aluminium-fer-silicium) de formule inconnue X. Une partie du silicium se trouverait dans le constituant X, le reste étant à l'état libre (eutectique Al—Si) ou en solution solide dans l'aluminium. La solubilité du silicium dans l'aluminium est variable avec la température; aux températures élevées (500°), elle est de l'ordre de 1 %; elle diminue avec la température et atteint environ 0,5 % à 100° . Les valeurs admises par les différents auteurs divergent un peu ⁽¹⁾.

Le point de fusion de l'eutectique Al—Si est relativement très bas (environ 575°) par rapport au point de fusion de l'aluminium.

(1) MERICA, WALTERBERG ET FREEMAN. — *Trans. Amer. Inst. of Min. et Met. Engrs*, vol. 64 (1920) p. 3.
ROSENHAIN, ARCHBUTT ET HANSON. — *Eleventh report to the alloys research committee. Inst. of Mech. Engrs*, Août 1921.
DIX. — *Trans. Amer. Inst. of Min. and Met. Engrs*, vol. 69 (1923) p. 957.
FRAENKEL. — *Z. f. anorg. Chemie* 58 (1908) p. 154.
HANSON ET GAYLER. — *J. Inst. of Metals* (1921) p. 321.
GUILLET. — *Rev. Mét.* XIX (1922) p. 303.
RASSOW. — *Z. f. Metallkunde* XV (1923) p. 106.

CHAPITRE II

Influence de la vitesse de solidification sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique

PREMIÈRE PARTIE. — RÉSULTATS

Le premier traitement dont nous ayons étudié l'influence sur la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire dans HCl a été la vitesse de solidification du métal; au point de vue pratique, on ne peut, d'ailleurs, pas séparer de celle-ci la vitesse de refroidissement avant et après la solidification, ainsi réunirons-nous les diverses phases du refroidissement du métal fondu sous le nom de « solidification ». Nous n'avons pas fait de mesures sur la vitesse de solidification, nous contentant simplement d'en faire varier la rapidité dans un sens déterminé.

Dans un certain nombre de cas, la vitesse de dissolution dans HCl d'un aluminium d'une composition donnée croît avec la vitesse de solidification du métal. Ce fait a été nettement observé sur un aluminium renfermant comme principales impuretés Si 0,34 %, Fe 0,52 %, avec des traces de Mg, Ca, C et Cu (?) (*Aluminium III*).

Après avoir fondu une quantité suffisante de cet aluminium, on en avait fait quatre coulées avec des vitesses de solidification différentes; la composition moyenne des lingots obtenus était donc la même. Au tableau IV figurent les valeurs de la vitesse de dissolution K obtenues par chacun de ces lingots, avec de l'acide de concentration 2,53 N, à la température de 18°,4, sans agitation; la vitesse de solidification augmentait du lingot I au lingot IV.

Tableau IV

INFLUENCE DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION

Aluminium III (Si 0,34 %, Fe 0,52 %) 200 cm³ HCl 2,55 N; à 18°,4, sans agitation

		100 K
Lingot I.	Partie supérieure.....	2,03
		2,39
		2,20
		2,21
		2,21
	Partie inférieure.....	2,34
		2,39
Lingot II.....		3,27
		3,25
		3,06
Lingot III.....		3,25
		4,74
Lingot IV.....		6,41
		10,97

Une première coulée d'environ 550 gr. fut faite dans un moule en fer, préalablement chauffé et calorifugé. La *photographie II* représente la macrographie d'une section faite dans le lingot obtenu (lingot I).

Une deuxième coulée de la même importance fut faite dans un moule identique au précédent, mais froid et exposé à l'air (lingot II). Les lingots I et II, comme le montraient les macrographies, étaient sains et ne présentaient rien d'anormal.

Le lingot III provenait de la coulée d'environ 45 gr. de métal dans une lingotière refroidie par l'eau.

Enfin, sous la désignation de « Lingot IV » figurent les résultats obtenus sur de la



Photographie II

Macrographie 3/4 grandeur nature. — Attaque HCl concentré

grenaille d'aluminium, produite par coulée du métal dans l'eau froide. Les deux échantillons étudiés présentent par rapport aux précédents un accroissement considérable de la vitesse de dissolution; seule, la méthode utilisée, n'exigeant que de petits échantillons, avait rendu possible la détermination de leur vitesse de dissolution par unité de surface.

Le tableau V reproduit le détail de quatre expériences relatives chacune à l'un des lingots I, II, III et IV. Il est à signaler que, toutes choses égales, d'ailleurs, la période d'induction est plus longue et affecte une plus grande quantité d'hydrogène dégagé dans le cas d'une solidification très lente (lingot I).

Tableau V

INFLUENCE DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION

Aluminium III (0,34 Si % 0,52 Fe %) — 200 cm³ HCl 2,55 N, à 18°4, sans agitation

N° 1 (Lingot I) 0 gr. 077

N° 2 (Lingot II) 0 gr. 089

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K	t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0			0	0,0		
28	2,2	0,07	0,1	17	3,4	0,2	0,2
45	11,2	0,52	0,88	22	11,8	1,68	2,55
51	16,8	0,93	1,65	26	20	2,05	3,29
57	23,2	1,06	1,99	29	25,9	1,96	3,33
63	29,2	1,05	2,08	34	35,2	1,86	3,34
69	35,9	1,06	2,25	39	43,8	1,72	3,34
74	41,3	1,08	2,43	46	54,4	1,51	3,25
81	48	0,95	2,32	51	61,3	1,38	3,28
85	51,7	0,93	2,41	56	67,5	1,24	3,22
90	56,1	0,88	2,44	60	72	1,12	3,17
96	60,9	0,80	2,40				
100 K = 2,39				100 K = 3,25			

N° 3 (Lingot III) 0 gr. 082

N° 4 (Lingot IV) 0 gr. 091

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K	t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0			0	0,0		
21	8	0,4	0,6	19	10	0,5	0,7
25	17,7	2,42	4,06	21	21,4	5,7	8,99
31	33	2,55	4,73	23	34,6	6,6	11,40
35	42,4	2,35	4,90	25	46	5,7	10,93
37	46,6	2,10	4,71	27	56,3	5,15	11
44	59,7	1,87	4,70	29	65,3	4,5	10,71
48	66,3	1,65	4,72	31	73,4	4,05	10,92
52	72	1,42	4,76	33	80,6	3,6	11,05
55	75,9	1,30	4,73	35	86,9	3,15	11,11
60	81,5	1,12	4,63	37	92,1	2,6	11,61
66	87	0,91	4,56				
100 K = 1,74				100 K = 10,97			

L'examen micrographique des lingots étudiés permet d'expliquer, dans une certaine mesure, l'influence de la vitesse de solidification sur la vitesse de dissolution du métal. Les *micrographies* 1 à 5 (*photographies III*) qui correspondent aux lingots I-IV, ont été faites après polissage en bas-relief, avec le même grossissement (75 diamètres). En les comparant aux valeurs de K qui figurent au tableau IV, il apparaît nettement que la vitesse de dissolution croît en même temps que le nombre de mailles du réseau constitué par les impuretés disséminées dans la masse du métal.

Les *micrographies* 4 et 5 se rapportent à la grenaille d'aluminium (lingot IV); la vitesse de solidification a été telle que le réseau d'impuretés présente des aspects très différents selon les régions du métal : sur la *micrographie* 5 le réseau est si fin et si dense qu'il est à peine visible. Ces différences d'aspect expliquent parfaitement l'écart considérable existant entre les valeurs $6,41 \cdot 10^{-2}$ et $10,97 \cdot 10^{-2}$ obtenues pour la vitesse de dissolution du lingot IV.

D'autre part, on remarque sur la *micrographie* 3 l'existence de deux édifices dendritiques, d'orientations différentes, appartenant à deux individus cristallins voisins; la section des dendrites apparaît très bien sur la partie gauche de la micrographie.

Ces dendrites se sont formées pendant la solidification du métal; on les observe facilement à la surface de certains lingots d'aluminium ou d'alliages d'aluminium. Elles sont dues à l'inégale croissance de chaque cristal de métal, la vitesse de cristallisation étant beaucoup plus grande suivant les directions des axes cristallographiques. Pendant la solidification, les dendrites croissent en longueur et en grosseur à partir des centres de cristallisation, en repoussant les parties encore liquides; celles-ci, par micro-ségrégation, s'enrichissent en impuretés avec d'autant plus de facilité que, sur le diagramme Al-Si par exemple, la distance horizontale entre le liquidus et le solidus est plus grande et que le point de fusion de l'eutectique Al-Si est très inférieur à celui de l'aluminium pur. Finalement, les dernières parties liquides, chargées d'impuretés, se figent à la périphérie des rameaux dendritiques en remplissant les espaces interaxiaux.

Les dimensions des dendrites et, par suite, la répartition des impuretés, dépendent de la vitesse de solidification; une solidification lente favorise la migration et la coalescence des impuretés. Au contraire, dans une solidification rapide, les impuretés n'ont pas le temps de diffuser à travers les parties déjà solidifiées et restent pour ainsi dire sur place; plus la solidification est rapide, plus le réseau formé par les impuretés libres est dense, ce qui facilite la dissolution dans l'acide chlorhydrique.

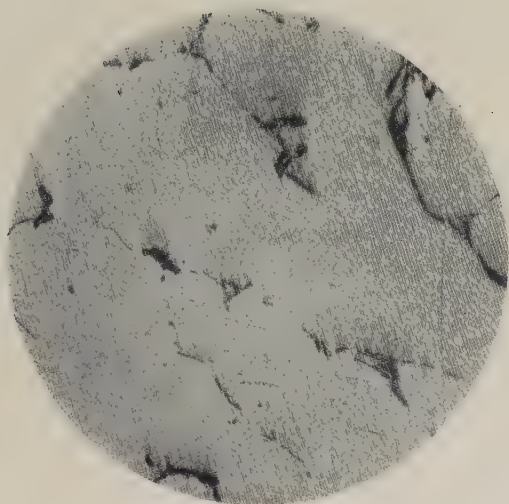
DEUXIÈME PARTIE. — INTERPRÉTATION des RÉSULTATS PRÉCÉDENTS THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE

En première approximation, la vitesse de solidification agit donc sur la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire dans la mesure où elle modifie la répartition des impuretés libres.

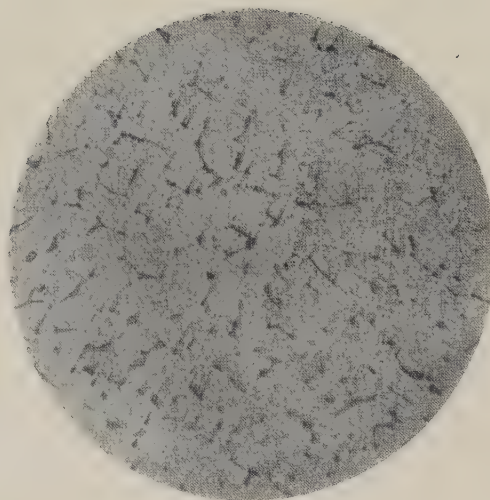
Ceci est à rapprocher des faits signalés par L. Aitchinson dans son étude sur la corrosion de l'acier ⁽¹⁾ : si, par l'addition de faibles quantités de tungstène, de cobalt ou de vanadium, on augmente la finesse du carbure sans en changer la teneur, on augmente en même temps l'attaquabilité de l'acier.

Ces résultats confirment l'hypothèse d'après laquelle la dissolution des métaux dans les acides est un phénomène électro-chimique. Suivant cette hypothèse, le potentiel de dissolution varie d'un point à un autre du métal, au moment de son immersion dans la liqueur d'attaque, par suite de différences physiques (orientation des grains cristallins par rapport à la surface d'attaque, écrouissage local) ou chimiques (coexistence de plusieurs constituants, présence d'impuretés). Un courant s'établit entre ces différents points, au moins momentanément : les uns fonctionnent comme surfaces anodiques et entrent en solution, tandis que les autres jouent le rôle de surfaces cathodiques, où se déchargent les ions hydrogène et où se dégage l'hydrogène libre.

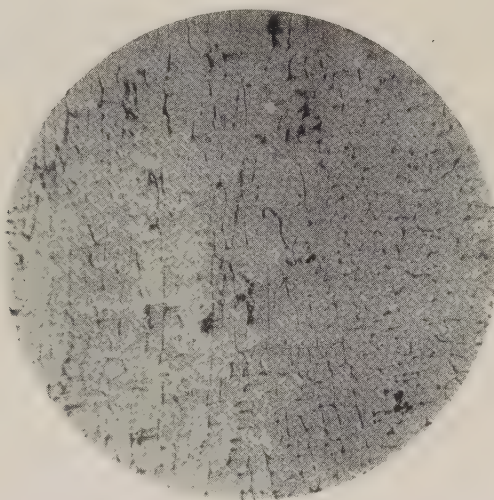
(1) L. AITCHINSON. — *The Journal of the Iron and Steel Institute* 93 (1916) p. 77.



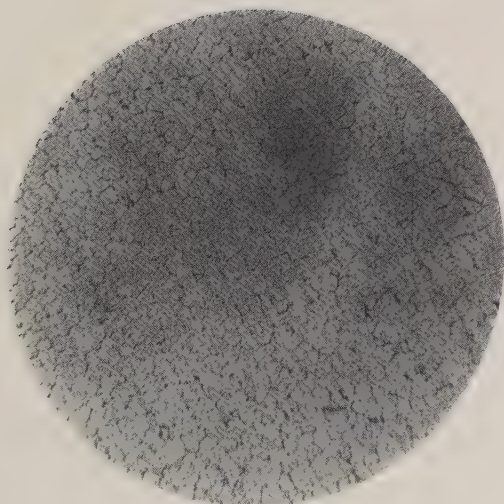
1



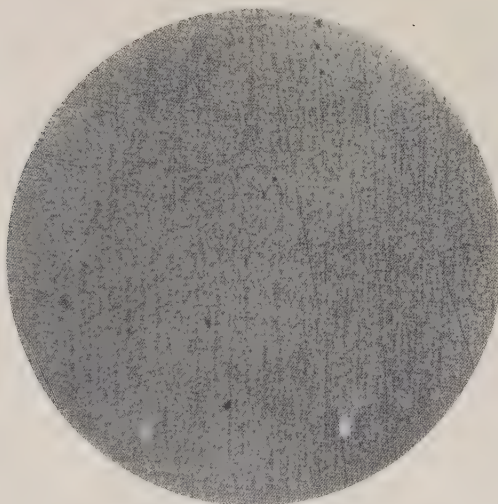
2



3



4



5

Photographie III

Influence de la vitesse de solidification sur la répartition des impuretés.
Vitesse de solidification croissante de 1 à 5. Gr. 75; polissage en bas-relief

Si rien ne vient empêcher ce dégagement d'hydrogène, le phénomène se poursuit; son intensité croît avec le nombre des cellules électrolytiques ainsi formées, et aussi, dans une certaine mesure, avec l'étendue de la surface de contact de leurs électrodes. C'est pourquoi la vitesse de dissolution d'un métal ne dépend pas seulement de la proportion d'impuretés relativement nobles, qu'il renferme à l'état libre, mais encore de leur degré de finesse.

Les mêmes considérations s'appliquent à la dissolution des alliages formés de deux ou plusieurs constituants; mais, si la proportion du constituant le plus noble est suffisante, la dissolution peut être retardée et non facilitée, l'insolubilité même de ce constituant le rendant protecteur.

Toutes choses égales, la vitesse de dissolution croît avec la différence existant entre les potentiels de dissolution des surfaces anodiques et des surfaces cathodiques (la surtension de ces dernières étant supposée faible). Dans le cas de l'aluminium, les surfaces cathodiques sont principalement constituées par : le silicium de l'eutectique Al-Si, le fer à l'état de composé Fe Al^3 , et le cuivre sous forme de composé $\text{Al}^2 \text{Cu}$. En effet, ces impuretés ont pu être isolées dans certaines conditions, par voie chimique, et on peut les considérer, à des degrés divers, comme plus nobles que l'aluminium lui-même.

On a reconnu depuis longtemps que le silicium libre de l'aluminium était inattaqué par l'eau régale et l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾.

Quant au composé Fe Al^3 , les travaux de Brunck ⁽²⁾ et de L. Guillet ⁽³⁾ ont montré que l'acide azotique, même à chaud, et l'acide chlorhydrique étendu ne l'attaquent pas; par contre, l'acide sulfurique dilué, l'acide chlorhydrique concentré et l'eau régale la dissolvent. La potasse attaque Fe Al^3 en dissolvant l'aluminium.

Le composé $\text{Al}^2 \text{Cu}$ est attaqué par HCl et KOH étendus; l'acide azotique concentré et bouillant l'attaque légèrement, mais moins vite que l'aluminium ⁽³⁾.

Les surfaces anodiques sont constituées par l'aluminium lui-même, ou par les solutions solides que forme ce métal, en particulier avec le silicium et le cuivre.

Il a été fait un grand nombre de déterminations du potentiel de dissolution de l'aluminium, et surtout de l'aluminium amalgamé. On admet généralement que l'aluminium est passif dans les conditions habituelles, parce qu'il est recouvert d'une couche d'alumine; dans cet état, il est plus noble que le zinc, alors que les données thermo-chimiques laissent prévoir le contraire, les tensions électro-motrices normales (par rapport à l'hydrogène) étant théoriquement — 0,770 volt pour le zinc et — 1,337 pour l'aluminium.

L'aluminium passif est impropre à la détermination de son potentiel normal. On peut faire cesser sa passivité en le plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde alcalin; mais, dans ce cas, le dégagement d'hydrogène fausse les mesures du potentiel de dissolution. La passivité est également supprimée par amalgamation, l'oxyde forme dans ces conditions n'étant pas adhérent; l'aluminium amalgamé fonctionne comme électrode réversible, l'hydrogène ne se dégageant pas à cause de sa forte surtension par rapport au mercure.

Quant à l'influence des impuretés telles que le silicium, susceptibles de former une solution solide avec l'aluminium en en modifiant le potentiel, elle n'a pas été étudiée, à notre connaissance du moins. On admet généralement que le potentiel de dissolution d'une solution solide varie d'une manière continue avec sa composition chimique; d'après Tammann ⁽⁴⁾, si deux métaux, dont l'un n'est pas attaqué par un agent chimique, alors que l'autre est dissous, forment une série ininterrompue de cristaux mixtes, l'agent chimique en question n'agit sur la série cristalline que jusqu'à une teneur donnée du métal attaquable.

(1) Cf. par exemple : ROSENHAIN, ARCHBUTT ET HANSON, Loc. cit. KOHN-ABREST, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31 (1904) p. 232.

(2) BRUNCK, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 31 (1901) 2733.

(3) L. GUILLET, *Thèse*, Paris 1902.

(4) G. TAMMANN. — *Z. f. anorg. Chemie* 90 (1914) p. 297.

— 107 (1919) p. 144.

— 102 (1920) p. 233.

Stahl u. Eisen 42 (1922) p. 577.

CHAPITRE III

Influence du recuit sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique⁽¹⁾

PREMIÈRE PARTIE. — ALUMINIUM COULÉ

Nous n'avons envisagé au chapitre précédent que l'influence du mode de répartition des impuretés libres sur la dissolution de l'aluminium.

En réalité, il faut distinguer parmi ces impuretés celles qui, de toutes les façons, ne peuvent pas former de solution solide avec le métal (Fe Al^3 par exemple), et celles qui, par suite de la rapidité de la solidification et de la lenteur de la diffusion dans l'état solide, ne sont pas entrées en solution solide, alors qu'un recuit convenable les y amènerait (Si , Cu Al^2).

A l'influence des impuretés libres sur la dissolution s'ajoute, d'autre part, l'influence de l'hétérogénéité de la solution solide : en effet, aussitôt après la solidification, les cristaux de solution solide sont formés de couches concentriques de composition variable, dont le centre est riche en métal pur, tandis que la périphérie est riche en silicium ou en composé $\text{Al}^2 \text{Cu}$. Ces différentes zones des cristaux de solution solide n'ont pas le même potentiel de dissolution, ce qui doit également faciliter la dissolution dans les acides.

Ces diverses influences se superposent dans la dissolution de l'aluminium brut de coulée par HCl . Pour préciser l'importance de chacune d'elles, il nous faut étudier comment le recuit modifie la vitesse de dissolution : d'après la théorie électro-chimique, on doit constater après recuit une diminution de la vitesse de dissolution dans HCl , lorsque ce recuit a pour résultat l'homogénéisation de la solution solide et la mise en solution d'une partie des impuretés, le métal devenant alors plus homogène, physiquement et chimiquement. Mais, la solubilité du silicium étant variable avec la température, il faut également prévoir, selon la vitesse de solidification et la température du recuit, le cas d'une précipitation du silicium entraînant une augmentation de la vitesse de dissolution.

Expériences préliminaires.

Nous avons, d'abord, utilisé l'aluminium III (0,34 Si %, 0,52 Fe %) dont nous nous étions servi pour rechercher l'influence de la vitesse de solidification sur la vitesse de dissolution (Chapitre précédent).

Des échantillons furent prélevés dans chacun des lingots I à IV, puis recuits dans un four électrique, réglé à la température de 520°C . La température était maintenue constante à 10° près, grâce à des « résistances Nernst », utilisées dans les conditions exposées par M. Weiss ⁽²⁾.

(1) Sauf avis contraire, nous avons généralement fait suivre le recuit d'un refroidissement à l'air, relativement rapide.

(2) WEISS. — *Thèse*, Paris, 1923.

Après un recuit de cinq jours, les échantillons furent sortis du four et abandonnés à la température ambiante; les vitesses de dissolution obtenues pour chacun d'eux figurent au tableau VI, de même que les valeurs de K déterminées précédemment sur le métal brut de coulée.

Tableau VI

INFLUENCE DU RECUIT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM COULÉ

Aluminium III (Si 0,34 % Fe 0,52 %) — Recuit de 5 jours à 520°
200 cm³ HCl 255 N, à 18°4, sans agitation.

	100 K					
	AVANT RECUIT			APRÈS RECUIT		
Lingot I.....	2,03	2,39	2,20	3,4	3,94	
	2,21	2,21	2,34			
	2,39					
Lingot II.....	3,27	3,25	3,06	2,46		
	3,25					
Lingot III.....	4,74			2,50		
Lingot IV.....	6,41	10,97		2,13		

Pour les lingots II, III et IV, le recuit à 520° a diminué la vitesse de dissolution, ce qui confirme la théorie électro-chimique. De plus, les nouvelles valeurs de K sont du même ordre de grandeur, variant de 2,1 à 2,4. Dans chacun de ces lingots, le recuit n'avait pas changé la répartition générale du composé Fe-Al³, comme le prouvait l'étude micrographique; seul, le silicium libre était entré en solution solide. La vitesse de dissolution étant, après recuit, sensiblement indépendante de l'état de répartition du composé Fe-Al³, on peut admettre qu'il en était de même avant le recuit, en ce qui concerne ce composé, et que la vitesse de dissolution dépendait surtout, alors, de l'existence et de la répartition du silicium libre. D'après la théorie électro-chimique, le composé Fe-Al³ serait donc à peine moins soluble que l'aluminium lui-même dans l'acide chlorhydrique utilisé (2,55 N), et, en tout cas, beaucoup plus soluble que le silicium.

Par contre, le recuit a modifié d'une manière toute différente la vitesse de dissolution du lingot I, qui a été augmentée dans une proportion notable: la vitesse de dissolution, $K \cdot 10^2$, de l'ordre de 2,2 avant le recuit, passe après recuit à 3,7 environ; cette nouvelle valeur diffère de celle obtenue, après un recuit identique, pour les lingots II, III, IV.

Influence du recuit en fonction de la composition, de la rapidité de la solidification et de la température.

Ce résultat inattendu a été vérifié par des expériences répétées faites sur l'aluminium en question; il nous a amené à rechercher, dans une nouvelle série d'expériences, si l'influence combinée de la vitesse de solidification et du recuit était identique pour des aluminiums de compositions différentes en fer et en silicium.

Dans ces expériences, cinq aluminiums ont été utilisés; parmi eux figure l'aluminium précédemment étudié en détail, qui a été l'objet de nouvelles déterminations de la vitesse de dissolution, à titre de contrôle au moins qualitatif.

Pour chacun de ces aluminiums, deux vitesses de solidification furent adoptées : la solidification lente, obtenue en laissant le métal se solidifier au four, dans le creuset où il avait été fondu, après avoir entouré ce dernier d'amiante, et la solidification rapide, réalisée par coulée du métal dans une lingotière en fonte, de faible capacité, à l'air libre.

La vitesse de dissolution, K 10², fut déterminée dans chaque cas :

- 1° Sur métal brut de coulée;
- 2° Après recuit de 5 jours à 520° (recuit I);
- 3° Après recuit de 10 jours à 520° (recuit II);
- 4° Après recuit de 3 jours à 580° (recuit III).

L'ensemble des résultats obtenus figure au tableau VII; leur comparaison conduit aux remarques suivantes :

A. — L'aluminium IV renfermant Si 0,33 %, Fe 1,28 %, se distingue des autres aluminiums étudiés. Brut de coulée, il présente après solidification lente une vitesse de dissolution supérieure à celle obtenue après solidification rapide.

De plus, la vitesse de dissolution après recuit à 520° est la même, 5,08 et 5,06, que le métal se soit solidifié lentement ou rapidement; elle a augmenté pour l'aluminium solidifié rapidement, passant de 3,32-3,99 à 5,06, mais elle n'a pas été modifiée pour l'aluminium solidifié lentement.

Tableau VII

INFLUENCE DE LA SOLIDIFICATION ET DU RECUIT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION
DE L'ALUMINIUM COULÉ

200 cm³ HCl 2,55 N, à 18°4, sans agitation.

Recuit I : 5 jours à 520°

Recuit II : 10 jours à 520°

Recuit III : 3 jours à 580°

COMPOSITION	100 K							
	SOLIDIFICATION LENTE				SOLIDIFICATION RAPIDE			
	Brut	Après recuit I	Après recuit II	Après recuit III	Brut	Après recuit I	Après recuit II	Après recuit III
<i>Aluminium IV</i> Si 0,33; Fe 1,28 %	5,07	5,08	—	3,99	3,48 3,32 3,99	5,06	—	3,38
<i>Aluminium III</i> Si 0,34; Fe 0,52 %	2,86	3,79	3,26	3,39	5,46	2,75	1,98 1,94	1,99
<i>Aluminium V</i> Si 0,54; Fe 0,68 %	2,52	5,34	3,51	2,38	5,93 5,70 5,66	2,40	1,98	1,82
<i>Aluminium VI</i> Si 0,69; Fe 0,68 %	3,37	2,39	—	1,38	5	1,41	—	1,23
<i>Aluminium I</i> Si 0,22; Fe 0,15 %	1,64	1,11	0,93	0,62	1,37	0,94	0,83	0,24 0,27

Après recuit à 580°, les vitesses de dissolution sont également du même ordre de grandeur : 3,99 et 3,38, mais nettement inférieures à celles obtenues après recuit à 520°.

Elles sont, d'ailleurs, sensiblement égales à la vitesse de dissolution du métal brut de coulée, après solidification rapide (3,32-3,99).

Tout se passe donc comme si, par une solidification rapide, l'aluminium étudié avait été trempé à une température voisine de 580°. Il est possible qu'une teneur en fer aussi forte que 1,28 % diminue beaucoup la solubilité du silicium dans l'aluminium, même à haute température, et que, pendant le recuit à 520°, il y ait en réalité revenu et précipitation du silicium dissous, entraînant une augmentation de la vitesse de dissolution, conformément à la théorie électro-chimique.

Au cours de la solidification lente du même aluminium, le silicium aurait eu le temps de précipiter à l'état solide par suite de sa faible solubilité, même à haute température, et de telle sorte, qu'un recuit à 520° ne pouvait pas modifier l'état physico-chimique et, par suite, la vitesse de dissolution du métal.

Nous ne pensons pas qu'il y ait contradiction réelle entre les faits qui viennent d'être exposés et ceux mentionnés au Chapitre précédent au sujet de l'influence de la rapidité de la solidification sur la vitesse de dissolution. Nous étions alors arrivés à cette conclusion, basée sur l'examen micrographique, que la vitesse de dissolution dépendait, entre autres choses, de la répartition interdendritique (ou intergranulaire) des impuretés libres ou de l'un des constituants d'un alliage.

Or, ce mode de répartition, qui dépend évidemment de la rapidité de la solidification, n'est pas le seul possible; il peut être accompagné de la répartition intergranulaire d'une nouvelle phase, à un état de division extrême, par suite d'une transformation à l'état solide.

Le silicium qui précipite de la solution solide Al-Si, rentre, dans ce cas, de même que $Mg^2 Si$ dans les duralumins et $Cu Al^2$ dans les alliages au cuivre. Si le degré de finesse de cette nouvelle phase est extrême, la vitesse de dissolution peut en être facilitée au point de masquer l'influence de la répartition intergranulaire des autres impuretés. Cette explication s'applique vraisemblablement au cas de l'aluminium à Si 0,33 % et Fe 1,28 %.

B. — Les deux aluminiums III et V, contenant respectivement Si 0,34 %, Fe 0,52 % et Si 0,54 %, Fe 0,68 %, ont des propriétés communes; la vitesse de dissolution est plus grande après solidification rapide qu'après solidification lente, pour le métal brut de coulée.

Après solidification rapide, le recuit à 520° comme à 580°, diminue la vitesse de dissolution.

Au contraire, après solidification lente, le recuit à 520° a pour effet d'augmenter la vitesse de dissolution, puis de la diminuer légèrement, sans toutefois lui rendre sa valeur primitive, après dix jours de recuit. Le résultat est analogue, mais moins net, après recuit à 580°.

La manière dont se comporte, après solidification lente, la vitesse de dissolution de ces aluminiums en fonction de la température et de la durée de recuit, ne peut pas s'expliquer comme précédemment, par une simple mise en solution solide ou par une précipitation du silicium: sinon, on devrait aboutir à des vitesses de dissolution du même ordre de grandeur, quelle que soit la rapidité de la solidification, et sans passer par un maximum pour la vitesse de dissolution de l'aluminium solidifié lentement.

Il est possible que l'augmentation par recuit de la vitesse de dissolution, après solidification lente, résulte d'une transformation affectant le composé $Fe Al^3$.

Merica et ses collaborateurs (1) ont montré que si l'on ajoute du fer et du silicium à un aluminium contenant 0,15 % de fer, 0,12 % de silicium et 0,05 % de cuivre, par addition de silicium, on augmente la proportion du constituant X, tandis que la proportion de $Fe Al^3$ augmente par addition de fer.

Bien que le système ternaire Aluminium-Fer-Silicium soit actuellement mal connu, on admet (2) que le composé $Fe Al^3$ ne se forme qu'intermédiairement à la température de 648° et qu'il réagit avec les parties encore liquides pour former le constituant X.

(1) MERICA P. D., WALTEMBERG R. G. and FREEMANN JR. J. R. (Loc. cit.).

(2) ROSENHAIN W., ARCHBUTT S. L. et HANSON D. (Loc. cit.).
DIX IN., E. H. (Loc. cit.)

Tableau VII *bis*INFLUENCE DE LA SOLIDIFICATION ET DU RECUIT
SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM COULÉ

Aluminium III (Si 0,34 % Fe 0,52 %) — 200 cm³ HCl 2,55 N, à 18°4, sans agitation.

Nº 1 Solidification lente
avant recuit (0 gr. 119)

N° 2 Solidification lente
recuit 5 jours à 520° (0 gr. 116)

t min.	x $\text{cm}^3 \text{ à } 0^\circ$ 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K	t min.	x $\text{cm}^3 \text{ à } 0^\circ$ 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0			0	0,0		
50	16,2	0,3	0,4	26	3,5	0,1	0,16
57	25,4	1,31	1,73	31	6,6	0,62	0,77
60	30,1	1,56	2,15	35	10	0,85	1,06
65	38,7	1,72	2,45	39	14,7	1,17	1,41
68	43,7	1,66	2,47	43	20,5	1,45	2,02
73	52,3	1,72	2,67	47	27,9	1,85	2,54
79	62,4	1,66	2,78	54	36,6	2,17	3,13
87	75,2	1,60	2,90	51	43,6	2,33	3,50
94	85,7	1,50	3,03	58	52,9	2,24	3,73
				69	75,8	2	3,78
				75	87,2	1,90	3,03
				76	88,9	1,70	3,88

100 K = 2,86 100 K = 3,79

N° 3 Solidification rapide
avant recuit (0 gr. 116)

N° 4 Solidification rapide
recuit 5 jours à 520° (0 gr. 103)

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K	t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0			0	0,0		
12	2,2	0,2	0,2	21	6,4	0,3	0,4
15	6	1,26	1,57	24	11,2	1,60	2,20
17	9,8	1,90	2,39	31	23,5	1,75	2,54
21	24,1	3,57	4,72	35	30,7	1,80	2,77
25	38,7	3,65	5,22	40	39	1,66	2,69
27	45,7	3,50	5,36	43	43,7	1,56	2,67
30	55,6	3,30	5,35	47	50	1,57	2,81
33	65,1	3,16	5,52	51	55,9	1,47	2,76
39	82,1	2,83	5,56	56	63	1,42	2,83
42	89,8	2,56	5,71	62	70,7	1,28	2,76
				69	79	1,18	2,80
				75	85,1	1,01	2,65

100 K = 5,46

100 K = 2,75

Le composé X ne pourrait donc se former, au détriment de Fe Al^3 et du silicium, qu'au cours d'une solidification lente; cette transformation une fois amorcée se poursuivrait par un recuit ultérieur à température convenable. La présence du constituant X faciliterait la dissolution de l'aluminium, le silicium qu'il renferme le rendant moins soluble dans HCl que le composé Fe Al^3 . Au contraire, une solidification rapide empêcherait la formation du constituant X, qui, n'étant pas amorcée, ne pourrait se faire spontanément et rapidement au cours d'un recuit ultérieur à une température inférieure à 600° ; ce recuit n'affecterait que le silicium.

La micrographie et l'analyse thermique différentielle au galvanomètre double ne nous ont donné aucune indication à ce sujet; ainsi les considérations précédentes ne sont que des hypothèses.

C. — Enfin, la vitesse de dissolution des aluminiums renfermant Si 0,69 %, Fe 0,68 % et Si 0,22 %, Fe 0,15 %, est diminuée par recuit, et celà d'autant plus que la température est plus élevée; sur métal brut de coulée, elle est plus grande après solidification rapide qu'après solidification lente.

Toutes choses égales, la vitesse de dissolution la plus faible est obtenue avec l'aluminium le plus pur, comme le laisse prévoir la théorie électro-chimique.

Remarque. — A titre d'exemples, le détail de quatre expériences faites sur l'aluminium renfermant Si 0,34 %, Fe 0,52 %, figure au tableau VII *bis*.

Ces expériences ont été faites après solidification lente et solidification rapide du métal, avant et après recuit à 520° .

Nous ferons remarquer à leur sujet que les valeurs de K utilisées jusqu'ici sont les vitesses de dissolution par unité de surface obtenues après la fin de la période d'induction, et que cette période d'induction est plus longue et affecte un plus grand volume d'hydrogène dans le cas d'une solidification lente.

Si l'on veut comparer, en fonction de la vitesse de solidification, les effets du recuit sur la dissolution d'un aluminium donné, il ne faut donc pas se baser sur les seules lectures de volumes gazeux dégagés. Ainsi, on constate (tableau VII *bis*) au bout de 31 minutes un volume dégagé de $6,6 \text{ cm}^3$ dans l'expérience n° 2, et un volume de $23,5 \text{ cm}^3$ dans l'expérience n° 4; on en déduirait, en se limitant au début de la dissolution, que celle-ci est plus rapide dans l'expérience n° 4, et c'est, en réalité, l'inverse qui a lieu après la période d'induction.

La comparaison des dégagements gazeux n'est possible que dans les cas où les vitesses de solidification et, par suite, les périodes d'induction, sont sensiblement les mêmes; elle conduit alors à des conclusions identiques à celles tirées des valeurs correspondantes K.

DEUXIÈME PARTIE. — ALUMINIUM LAMINÉ

Nous avons déjà fait observer que la solubilité du silicium dans l'aluminium est variable avec la température et que, selon les cas, le recuit peut mettre le silicium en solution solide, ou, au contraire, l'en précipiter.

Nous avons pu vérifier, avec les tôles d'aluminium, que la mise en solution solide entraîne une diminution de la vitesse de dissolution, tandis que la précipitation du silicium provoque son augmentation, conformément à la théorie électro-chimique.

Les expériences suivantes ont été faites avec de la tôle d'aluminium renfermant Si 0,51 %, Fe 0,68 % (tableau VIII).

Tableau VIII

INFLUENCE DU RECUIT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DES TOILES D'ALUMINIUM

Aluminium laminé (Si 0,54 % Fe 0,68 %) — 200 cm³ HCl 2,55 N, à 18°, sans agitation.

OBSERVATIONS	100 K
Dans l'état de réception.....	2,33
Recuit 4 jours à 520°.....	1,33
Recuit 24 heures à 580°.....	1,09
Recuit 48 heures à 580°	1,08
Recuit 48 heures à 580° et refroidi lentement au four en 2 h. 1/2.....	1,14
Recuit 24 heures à 580° et revenu 45 heures à 480° ..	1,25

Dans l'état où l'avait livrée le commerce, la tôle utilisée se dissolvait dans l'acide chlorhydrique en laissant, en notable proportion, un résidu marron de silicium amorphe. La vitesse de dissolution obtenue avec HCl 2,55 N, à la température de 18°, était 2,33 (K 10²).

Par recuit, suivi d'une trempe à l'air, la vitesse de dissolution diminuait. La diminution était d'autant plus marquée, que la température de recuit était plus élevée : on trouvait 1,33 après recuit à 520°, et 1,08-1,09 après recuit à 580°; la solubilité du silicium dans l'aluminium croît, d'ailleurs, avec la température. On constatait qu'après recuit à 580°, la tôle en question se dissolvait dans l'acide chlorhydrique sans résidu appréciable.

En laissant l'échantillon se refroidir assez lentement au four, au lieu de le tremper après recuit, on obtenait une vitesse de dissolution 1,14, un peu supérieure à celle obtenue après trempe, par suite d'une précipitation partielle du silicium.

Enfin, en faisant suivre le recuit à 580° d'un revenu prolongé (45 heures) à 480°, la précipitation plus complète du silicium entraînait une augmentation très nette de la vitesse de dissolution, qui passait de 1,08-1,09 à 1,25, se rapprochant sensiblement de celle (1,33) obtenue après un recuit unique à la température de 520°.

Les résultats précédents sont d'autant mieux établis que la concordance des expériences faites sur les tôles d'aluminium est assez bonne; d'ailleurs, les échantillons étudiés avaient été pris, comme de coutume, dans une région d'étendue aussi faible que possible d'une même tôle, pour éviter les écarts de vitesse de dissolution, dus aux inégalités locales de traitements thermiques ou mécaniques antérieurs.

La présence de silicium libre semble donc l'une des principales causes facilitant la dissolution de l'aluminium ordinaire dans l'acide chlorhydrique.

Bien que le fait n'ait été constaté qu'une fois au cours de ce travail, il est intéressant de signaler que, six mois après un recuit à 600° suivi d'une trempe à l'air, la vitesse de dissolution de la tôle précédemment étudiée avait augmenté et qu'elle était passée de 0,79 à 1,01 (K 10²), comme s'il y avait eu vieillissement. Seligman et Williams ont rapporté un fait analogue dans une étude sur le recuit de l'aluminium et sur sa dissolution dans l'acide azotique (méthode utilisée : détermination de la perte de poids par unité de surface) (1).

Avec les alliages aluminium-cuivre à 2,3 et 4 % de cuivre, le recuit suivi de refroidissement rapide, en mettant en solution solide le composé Al² Cu, diminue la vitesse de dissolution dans l'acide chlorhydrique; l'influence du recuit paraît donc assez générale.

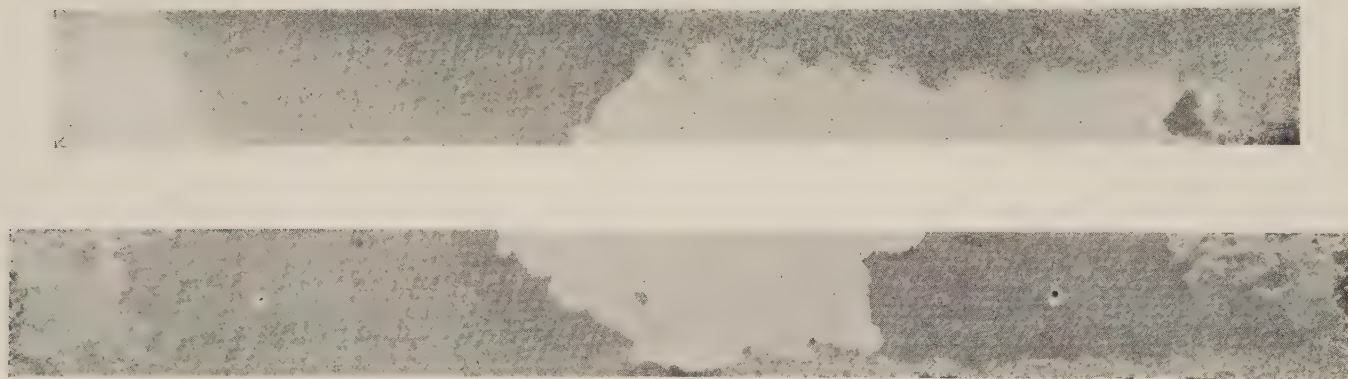
(1) R. SELIGMAN et P. WILLIAMS. — *Trans. Faraday Soc.*, Mars 1916.
Cf. également *J. Soc. Chem. Ind.* (1916), 35, p. 665.

TROISIÈME PARTIE. — Sur la RECRISTALLISATION par RECUIT
des TOILES d'ALUMINIUM et sur leur DISSOLUTION dans l'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'un des facteurs possibles de la dissolution de l'aluminium coulé résulte de l'anisotropie des grains du métal, et réside dans le fait que les potentiels de dissolution des différents grains sont fonction de leur orientation par rapport à la surface d'attaque. D'après la théorie électro-chimique, ces inégalités dans les propriétés physiques du métal entraîneraient la formation de cellules électrolytiques favorisant la dissolution.

L'influence des dimensions relatives des grains et de leur orientation sur la vitesse de dissolution ne peut être étudiée qu'avec un métal rigoureusement pur; sinon, les traitements thermiques et mécaniques modifieraient simultanément et la grosseur des grains, et l'état physico-chimique des impuretés, de telle sorte qu'il serait impossible de préciser l'importance de chacun de ces facteurs, envisagés séparément.

Bien qu'elles ne remplissent pas cette condition de pureté, les expériences suivantes montrent, néanmoins, que les dimensions relatives des grains n'influent pas sur la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire (en admettant l'identité des propriétés des grains de solidification et des grains de recuit).



Photographie IV

Recristallisation à gros grains
En bas, aluminium à 3% de cuivre; en haut, aluminium ordinaire. — Attaque HCl concentré

On sait que la dimension des grains se développant au cours d'un recuit déterminé dépend de l'intensité de la déformation faite avant le recuit; les grains les plus gros sont obtenus lorsque cette intensité est comprise dans certaines limites. Après des déformations d'intensités inégales, suivies de recuits identiques, il est donc possible de réaliser sur deux tôles semblables des grains de recuit de dimensions différentes; dans ces conditions, l'état physico-chimique des impuretés est sensiblement le même, de sorte que l'on pourrait attribuer aux dimensions des grains un écart éventuel entre les valeurs respectives de la vitesse de dissolution. C'est la méthode que nous avons suivie.

Le moyen d'obtenir de très gros cristaux d'aluminium, et même un cristal unique, a été décrit par plusieurs auteurs, en particulier, par Carpenter et Elam ⁽¹⁾. Il consiste à prendre une éprouvette, découpée dans une tôle d'aluminium, par exemple, et la recuire six heures à la température de 550°, pour supprimer tout écrouissage antérieur; la déformation optima à faire subir ensuite à l'éprouvette est un allongement de 1,6 %, après lequel on fait un recuit d'une durée totale de 70 à 100 heures, en commençant à 450° et en élevant la

(1) CARPENTER et ELAM. — *J. Inst. of Metals* N° 3 (1920) p. 83-131.
CARPENTER. — *J. Iron and Steel Institute*, vol. 107 (1923) p. 175-202.

température de 20 à 30° par jour, pour atteindre finalement 550°. On fait, en dernier lieu, un chauffage d'une heure à 600°. Les cristaux obtenus atteignent facilement plusieurs centimètres de côté; parfois, l'éprouvette n'est qu'un cristal unique.

La *photographie IV* représente deux éprouvettes ayant subi le traitement qui vient d'être indiqué. L'une de ces éprouvettes avait été prélevée dans une tôle d'aluminium-cuivre, à 3 % de cuivre; l'autre, provenait d'une tôle d'aluminium renfermant Si 0,69 %, Fe 0,68 % (*aluminium VI*).

Pour étudier l'influence de la dimension des grains sur la vitesse de dissolution dans l'acide chlorhydrique, nous avons prélevé des échantillons, d'une part, dans une éprouvette d'*aluminium VI*, analogue à l'éprouvette précédente et présentant une recristallisation à gros grains; d'autre part, dans un fragment de la même tôle, simplement recuit dans les mêmes conditions sans avoir subi l'allongement de 1,6 %, et ne présentant pas une recristallisation aussi développée. Dans les deux cas, les valeurs obtenues pour la vitesse de dissolution sont sensiblement les mêmes (tableau IX).

Tableau IX

INFLUENCE DE LA RECRISTALLISATION SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION
DANS HCl DES TOLES D'ALUMINIUM

Aluminium VI (Si 0,69 % Fe 0,68 %) — 200 cm³ HCl 2,55 N, 18°4, sans agitation

OBSERVATIONS	100 K
Après recuit.....	0,99
	0,99
	1,04
	1,04
	1,04
Après recristallisation à gros grains.....	1,03
	1,03
	1,08
	1,08
	1,08
	1,08
	1,09
	1,05
	1,01
	1,05

On peut donc conclure de ces expériences que la dimension des grains ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire dans la dissolution de l'aluminium ordinaire dans HCl. En étudiant l'influence de la grosseur des grains sur la corrosion du laiton, Anderson et Enos sont arrivés à une conclusion analogue ⁽¹⁾.

(1) ANDERSON et ENOS. — *Trans. Amer. Inst. of Min. and Met. Engrs*, Février 1924.

CHAPITRE IV

Influence de l'écrouissage sur la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique

Les tôles d'aluminium présentent dans l'acide chlorhydrique des vitesses de dissolution inférieures à celles obtenues avec le métal provenant de leur fusion. Ce fait a été observé, en particulier, sur deux tôles différentes dont les vitesses de dissolution figurent au tableau X.

Tableau X

VITESSE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM LAMINÉ

200 cm³ HCl 2,55 N 18°4 Sans agitation

COMPOSITION	100 K			
	CARACTÉRISTIQUES			
	DANS L'ÉTAT de réception	APRÈS RECUIT 550°-580°	APRÈS FUSION	
			Solidification lente	Solidification rapide
<i>Aluminium VI</i> Si 0,69 Fe 0,68 %	2,24	0,99	3,37	5,00
	2,24	0,99		
	2,24	1,04		
	2,27	1,04		
	2,28			
<i>Aluminium V</i> Si 0,54 Fe 0,68 %	2,33	1,09	2,52	5,70
		1,08		5,66
				5,93

Les valeurs de K de la première colonne de ce tableau ont été obtenues sur les tôles dans l'état où elles avaient été reçues; les traitements subis auparavant n'étaient pas connus, mais on peut admettre que ces tôles avaient été recuites au cours de leur fabrication. Les vitesses de dissolution obtenues, dans ces conditions, diminuent après un recuit à 550°-580°; les mêmes aluminiums coulés présentent une vitesse de dissolution plus grande, surtout après solidification rapide.

Le tableau XI reproduit en détail deux expériences relatives à l'une de ces tôles. La période d'induction est courte, et elle n'affecte qu'une partie relativement faible du dégagement total.

Tableau XI

VITESSE DE DISSOLUTION DES TOLES D'ALUMINIUM

Aluminium laminé VI (Si 0,69 % Fe 0,68 %) — 200 cm³ HCl 2,53 N, 18°4, sans agitation

N° 1 État de réception (0 gr. 077)

N° 2 Recuit 5 jours à 550° (0 gr. 083)

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K		t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0				0	0,0		
11	2	0,18	0,2		23	7,8	0,3	0,5
15	6,3	1,07	1,76		32	13,7	0,65	1,07
18	10,4	1,36	2,32		37	17	0,66	1,12
21	14,5	1,36	2,39		42	20	0,60	1,04
24	18,4	1,30	2,35		46	22,4	0,60	1,04
27	22	1,20	2,24		52	25,8	0,56	1,02
30	25,6	1,20	2,31		57	28,1	0,46	0,85
33	29	1,13	2,26		62	31,3	0,64	1,22
36	32,3	1,10	2,27		67	33,9	0,52	1,01
39	35,5	1,06	2,28		72	36,4	0,50	1
42	38,5	1	2,21		77	38,9	0,50	1,03
47	43,2	0,94	2,17		82	41,3	0,48	1,01
100 K = 2,27					100 K = 1,04			

Les expériences suivantes (tableau XII) ont été faites afin d'élucider la question de savoir si l'érouissage peut, à lui seul, diminuer la vitesse de dissolution de l'aluminium ou, au contraire, si cette diminution n'est pas due au recuit habituellement pratiqué en cours de fabrication. Deux lingots (solidification rapide), de compositions différentes, furent préparés, puis laminés à froid sans subir de traitement thermique; le laminage fut arrêté après une réduction d'environ 50 % de la section des lingots, le métal commençant à se criquer.

Tableau XII

INFLUENCE DE L'ÉCROUISSAGE SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM DANS HCl

200 cm³ HCl 2,55 N, à 18° 4, sans agitation

COMPOSITION	100 K			
	BRUT DE COULÉE SOLIDIFICATION RAPIDE		APRÈS LAMINAGE À FROID	
<i>Aluminium V</i> Si 0,54 Fe 0,68 %	5,93	5,70	3,85	3,84
<i>Aluminium III</i> Si 0,34 Fe 0,52 %	6,05	6,39	3,41	3,24

La comparaison des vitesses de dissolution avant et après ce laminage montre que l'érouissage suffit à lui seul, pour diminuer la vitesse de dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique.

Ce fait a été également vérifié sur un certain nombre d'échantillons, écrasés à l'aide d'une presse et provenant d'aluminiums bruts de coulée, de compositions diverses. Nous reviendrons sur ce sujet à propos de l'influence de l'érouissage sur la dissolution de l'aluminium dans la soude.

La diminution, par érouissage, de la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire dans l'acide chlorhydrique n'est pas conforme à l'opinion habituellement admise, à savoir que l'érouissage diminue la résistance aux agents chimiques.

Un métal écroui a, généralement, un potentiel de dissolution plus élevé que le même métal recuit; seul, le bismuth ferait exception à cette règle, que plusieurs auteurs ont vérifié dans le cas de l'aluminium. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé de données expérimentales sur les potentiels respectifs de l'aluminium brut de coulée et du même écroui.

En tout cas, l'intervalle de temps pendant lequel on apprécie la résistance d'un métal à la corrosion, que ce soit par un examen micrographique, par une méthode électrique, ou par une méthode pondérale basée sur la détermination de la perte de poids, est, en général, extrêmement court par rapport au temps qu'exigerait l'attaque pour être complète; on étudie seulement le début du phénomène, comme si l'on se limitait à l'étude du début de la « période d'induction » dans la mesure du dégagement gazeux; aussi, n'est-il pas toujours possible de comparer les résultats de ces diverses méthodes.

Le cas de l'aluminium n'est peut-être pas le seul; M. Broniewski ⁽¹⁾ rapporte, d'après les travaux de Martens et Heyn, que le cuivre écroui paraît devenir moins attaquable par les réactifs.

Il ne semble pas que la diminution, par érouissage, de la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire dans HCl soit la conséquence d'une transformation à l'état solide, provoquée par cet érouissage. D'après les études de MM. Portevin et F. Le Chatelier ⁽²⁾ et de M. L. Guillet ⁽³⁾, ce genre de transformation s'observe, en particulier, avec les alliages légers constitués, avant transformation, par des cristaux mixtes; il consisterait en une précipitation de composés, tels que Mg_2Si ou Al_2Cu , maintenues par trempe en solution solide.

A ce sujet, nous avons observé le fait suivant: un échantillon de tôle d'aluminium (Si 0,54 %, Fe 0,68 %) chauffé 24 heures à 600°, puis trempé à l'air, présentait une vitesse de dissolution $K \cdot 10^2 = 0,81$. Un séjour plus prolongé à la même température ne modifiant pas la vitesse de dissolution, on pouvait admettre que la tôle étudiée avait, après ce traitement, atteint son homogénéité optima. Or, après un érouissage à la presse, la vitesse de dissolution n'était pas modifiée et l'on obtenait, dans les mêmes conditions d'attaque la valeur $K \cdot 10^2 = 0,79$. S'il y avait eu précipitation du silicium, on aurait vraisemblablement constaté une augmentation de la vitesse de dissolution.

D'autre part, on observait également après écrasement à la presse une diminution de la vitesse de dissolution dans le cas de l'aluminium renfermant Si 0,34 %, Fe 0,52 % et solidifié lentement, alors que le recuit à 520° (tableau VII) en augmentait la vitesse de dissolution. Les valeurs de la vitesse de dissolution ($K \cdot 10^2$), avant et après érouissage, étaient respectivement 2,86 et 1,32.

L'érouissage à lui seul, n'a pas une influence aussi grande que pour l'aluminium sur la vitesse de dissolution dans HCl du magnésium pur et des alliages aluminium-cuivre à 3 % de cuivre. On observe dans les deux cas une diminution de la vitesse de dissolution, mais cette diminution est très faible et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

(1) BRONIEWSKI. — *Introduction à l'étude des alliages*, p. 173, Paris, Delagrave édit.

(2) A. PORTEVIN et F. LE CHATELIER. — *Compte rendus* t. 176, p. 507 (1923 1^{re} S.).

(3) L. GUILLET. — *Compte rendus* t. 181, p. 639 (1925 2^e S.).

CHAPITRE V

Sur la « Période d'induction » dans la dissolution de l'aluminium par HCl

Pour la commodité de l'exposition, nous traitons, à part, dans ce chapitre, les résultats relatifs à ce que nous avons appelé, comme certains auteurs l'ont fait, la « période d'induction ».

Nous avons mentionné, plus haut, que, pendant cette phase initiale de la dissolution de l'aluminium dans HCl, la vitesse de dissolution par unité de surface (K) augmente d'une manière continue et qu'elle ne prend une valeur sensiblement constante qu'une fois la période d'induction terminée (en supposant constante la concentration). Parallèlement, la vitesse du dégagement d'hydrogène observé croît, passe par un maximum, puis décroît avec la surface de l'échantillon.

Dans une expérience, on peut définir la période d'induction de plusieurs manières : on peut la caractériser soit par sa durée, comme le font la plupart des auteurs, soit par le maximum de la vitesse de dégagement. Dans certains cas, il est intéressant de calculer la *profondeur h de métal attaquée pendant la période d'induction*, en admettant en première approximation que l'attaque se fait par plans parallèles successifs.

Pour déterminer h , il suffit de connaître le volume V_0 d'hydrogène dégagé depuis le début de l'expérience jusqu'au moment où la vitesse de dégagement passe par un maximum et à partir duquel la valeur de K est sensiblement constante. La profondeur h cherchée est la différence entre les demi-longueurs des arêtes de deux cubes métalliques, dont les dissolutions complètes dégageraient respectivement V et $V - V_0$ centimètres cubes (0°, 760 mm.).

Les longueurs de ces arêtes sont :

$$\sqrt[3]{\frac{V}{A} \times \frac{1}{\rho}} \quad \text{et} \quad \sqrt[3]{\frac{V - V_0}{A} \times \frac{1}{\rho}}$$

avec :

V = volume d'hydrogène (0°, 760 mm.) dégagé par la dissolution complète de l'échantillon;

A = nombre de centimètres cubes d'hydrogène (0°, 760 mm.) dégagés par la dissolution de un gramme de métal.

$$\begin{array}{lll} A = 1.240,5 \text{ cm}^3 & \text{avec Al} \\ 342,8 \text{ »} & \text{» Zn} \\ 921,5 \text{ »} & \text{» Mg} \end{array}$$

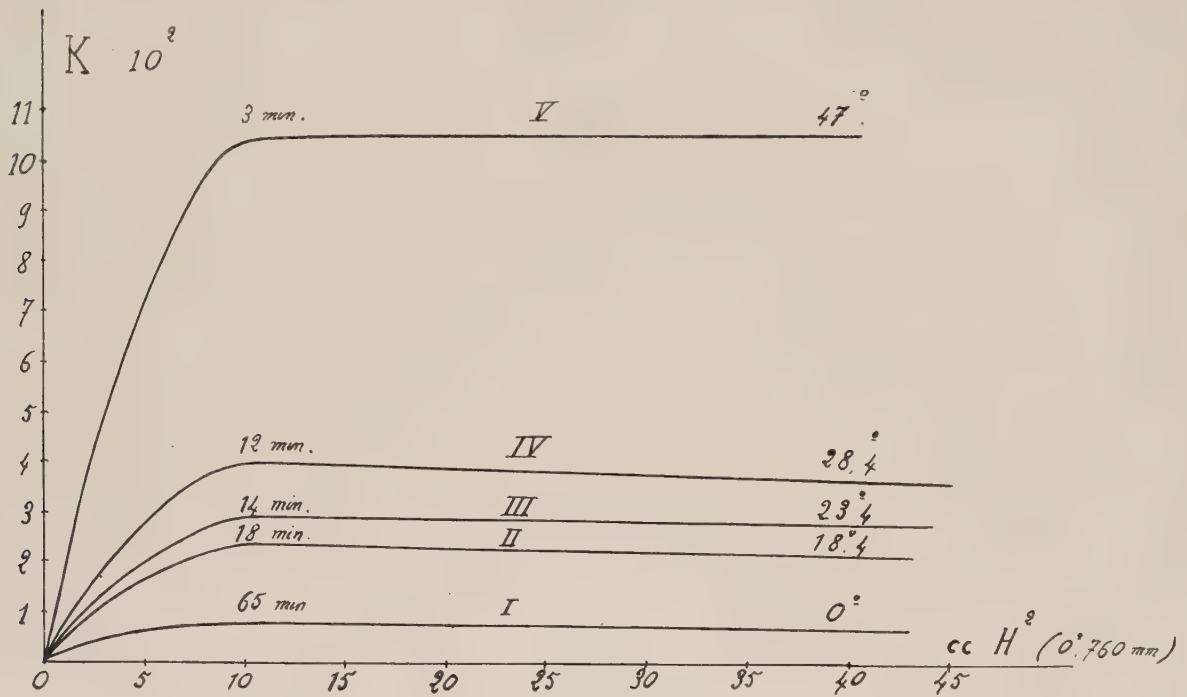
ρ = densité du métal. On a adopté 2,58 pour l'Al, 7,13 pour le Zn.

La valeur de h cherchée est donc :

$$(11) \quad h = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{1}{A} \times \frac{1}{\rho}} \left[\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V - V_0} \right].$$

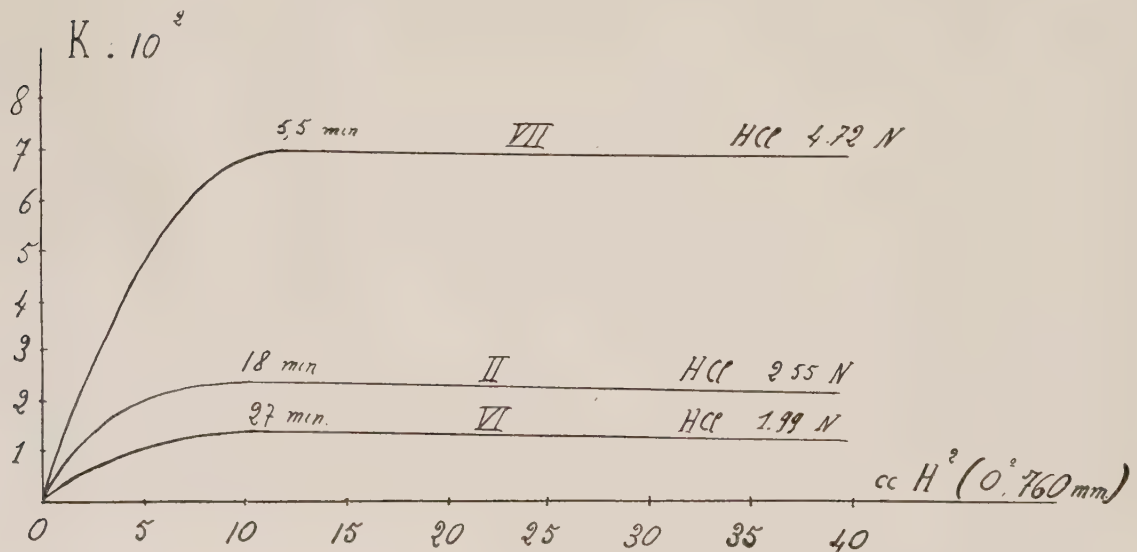
**Influence de la température et de la concentration
sur la « période d'induction ».**

On peut montrer que la profondeur h de métal attaquée pendant la période d'induction est à peu près indépendante de la température et de la concentration en acide chlorhydrique, au moins dans le cas de l'aluminium ordinaire.



(Fig. 6)

Influence de la température sur la dissolution de l'aluminium laminé. (Si 0,69%, Fe 0,68%). HCl 2,55 N



(Fig. 7)

Influence de la concentration sur la dissolution de l'aluminium laminé (Si 0,69% Fe 0,68%). Température 18°,4

Les figures 6 et 7 reproduisent les courbes « vitesse de dégagement (K), dégagement (x) relatives à sept expériences déjà mentionnées plus haut (tableau III bis, agitation nulle). La masse des échantillons utilisés étant comprise entre 0 gr. 070 et 0 gr. 075 d'aluminium, on constate que, dans tous les cas, le volume d'hydrogène V_0 dégagé pendant la période

d'induction, a sensiblement la même valeur : 10 cm³ environ; le volume V_0 ne dépend ni de la température, ni de la concentration.

Seul, le temps nécessaire pour le dégagement des V_0 cm³ dépend de la température et de la concentration; les valeurs extrêmes, rencontrées dans les sept expériences, ont été environ 3 minutes (expérience V) et 65 minutes (expérience I).

La valeur commune de la profondeur h de métal dissoute pendant la période d'induction a été environ 0 cm. 006; la longueur initiale des arêtes des cubes-échantillons était de l'ordre de 0 cm. 3. Dans ces expériences, la surface des échantillons avait été passée au papier de verre 000; la valeur de h obtenue avec une surface parfaitement polie est, d'ailleurs, la même que la précédente.

Influence de la vitesse de solidification sur la « période d'induction ».

Nous avons déjà signalé que la période d'induction est plus longue, et qu'elle affecte une plus grande quantité d'hydrogène dégagé, dans le cas d'une solidification lente.

On constate, en effet, que les valeurs de h obtenues sur les aluminiums déjà utilisées (Cf. tableau VII) dépendent de la vitesse de solidification; elles sont plus élevées (le double environ), après solidification lente qu'après solidification rapide (tableau XIII). Pour une vitesse de solidification déterminée, elles sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la composition du métal, étant cependant un peu plus élevées pour l'aluminium à 99,7 % d'Al. A côté des valeurs h figurent, en outre, (tableau XIII) les valeurs correspondantes de K et les durées θ des périodes d'induction.

Tableau XIII

INFLUENCE DE LA VITESSE DE SOLIDIFICATION SUR LA « PÉRIODE D'INDUCTION »

HCl 2,55 N ; T. 18° 4. Papier de verre 000

COMPOSITION	SOLIDIFICATION lente			SOLIDIFICATION rapide			TOLES		
	K 10 ²	h cm.	θ min.	K 10 ²	h cm.	θ min.	K 10 ²	h cm.	θ min.
Aluminium IV Si 0,33 Fe 1,28 %	5,07	0,021	36	3,48	0,009	24			
Aluminium III Si 0,34 Fe 0,52 %	2,86	0,017	65	5,46	0,012	23			
Aluminium V Si 0,54 Fe 0,68 %	2,52	0,017	56	5,70	0,011	19	2,33	0,008	27
Aluminium VI Si 0,69 Fe 0,68 %	3,37	0,019	41	5,00	0,010	22	2,25	0,006	18
Aluminium I Si 0,22 Fe 0,15 %	1,64	0,025	158	1,37	0,012	93			

Les valeurs les plus faibles de h sont obtenues avec l'aluminium laminé, tel qu'il est livré dans le commerce. Les expériences que nous avons faites sur l'érouissage ne permettent pas d'affirmer que cette diminution de h est due à l'érouissage seul, car nous ne l'avons pas observée nettement dans ces conditions. On doit plutôt l'attribuer à l'influence combinée

de l'écrouissage et du recuit; on constate, en effet, une légère diminution de h dans les cas d'une solidification rapide ou d'un écrouissage à la presse, suivie de recuit.

Il n'y a pas de relation simple entre les durées θ de la période d'induction et les valeurs correspondantes de K . On constate assez souvent que plus θ est grand (dissolution lente pendant la période d'induction), plus la vitesse K est faible; mais on trouve également l'inverse, par exemple, dans le cas de l'aluminium renfermant Si 0,33 %, Fe 1,28 % (tableau XIII).

Importance relative de h .

La faible valeur moyenne de h justifie la règle adoptée au cours de ce travail, d'après laquelle nous avons toujours caractérisé la dissolution d'un échantillon par la constante K obtenue après la fin de la période d'induction.

Les chiffres précédents montrent, en effet, que, s'il se fait pendant la période d'induction une sorte de transformation mal déterminée dans l'état de la surface du métal, cette transformation est seulement superficielle. Dans un examen trop rapide du dégagement gazeux, on ne tient pas assez compte de la petitesse des échantillons et de la loi de diminution de leur surface, et l'on a tendance à attribuer à la période d'induction une importance plus grande qu'elle n'est en réalité, par exemple, dans le cas de l'aluminium à 99,7 % d'Al solidifié lentement ($h = 0,021$ cm.), où elle dure environ 158 minutes et correspond à 50 cm³ d'hydrogène sur un dégagement total de 130 cm³ (masse de l'échantillon = 0 gr. 105; longueur initiale de l'arête = 0 cm. 34). La période normale de la dissolution n'est pas la période d'induction, mais elle lui fait suite.

Dans la dissolution du zinc par l'acide chlorhydrique, on attribuerait à la période d'induction une importance plus grande encore. Le tableau XIV reproduit le détail d'une expérience faite sur un cube de zinc pur de 0 gr. 436, avec HCl 2,55 N, à la température de 18°4; la période d'induction correspond aux 90 premiers centimètres cubes dégagés sur un total d'environ 150 cm³, et elle dure 23 minutes, alors que l'expérience complète prend 35 minutes environ. La valeur de h calculée à l'aide de la formule (10) a été 0 cm. 052; elle est notablement plus élevée que pour l'aluminium.

Tableau XIV

DISSOLUTION DU ZINC PUR

HCl 2,55 N 18°4 P = 0 gr. 436

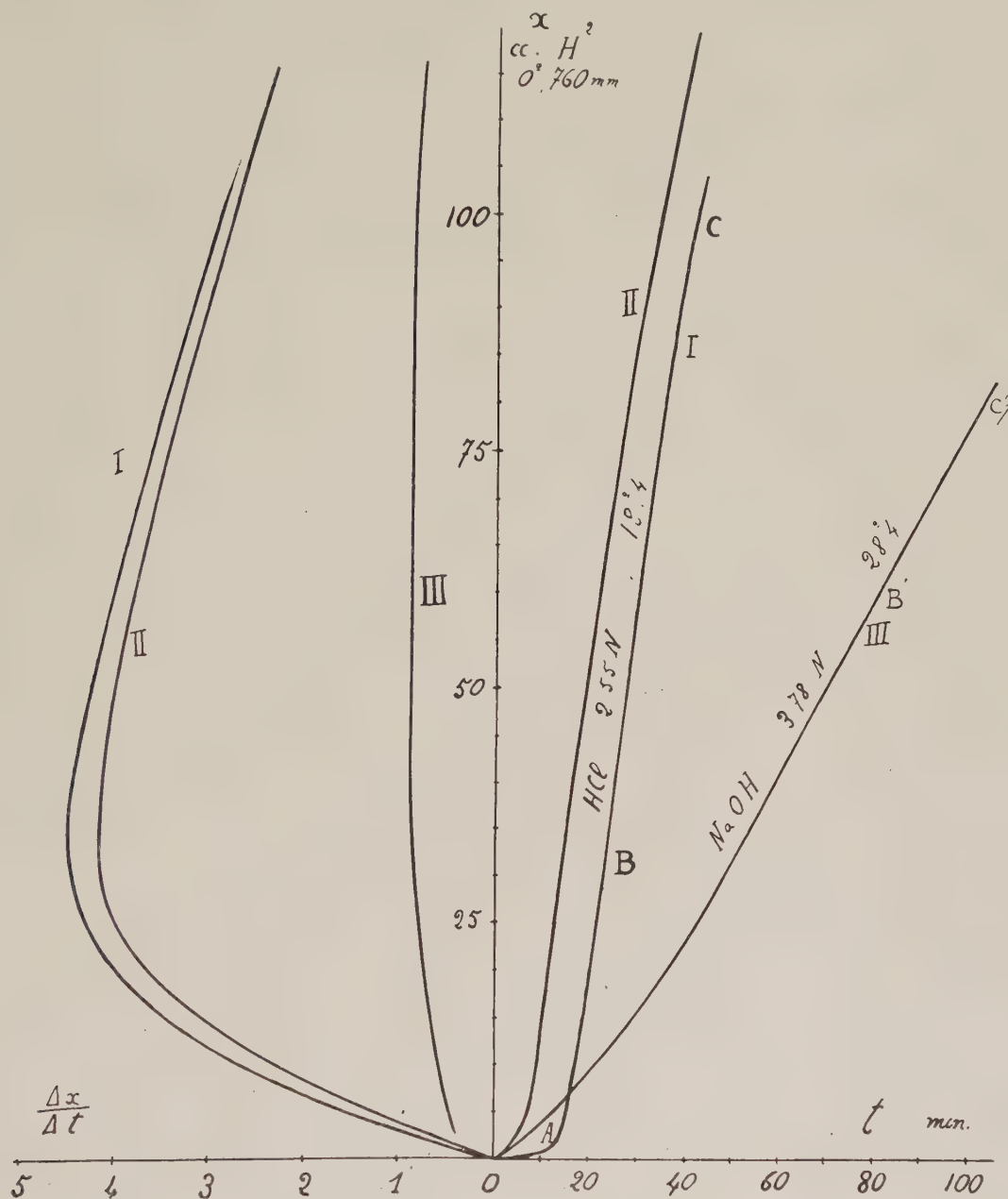
t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0		
5	6,0	1,20	1,55
8	13,1	2,36	2,93
11	22,3	3,06	3,94
14	34,2	3,96	5,40
16	44,3	5,05	7,32
19	62,1	5,93	9,43
21	75,7	6,80	12,12
23	90,1	7,20	14,69
25	103,5	6,70	15,93
28	120,5	5,66	17,02
31	132,9	4,13	17,38
32	136,0	3,1	16,99

100 K = 17,17

Essai d'interprétation.

Dans le cas de l'aluminium, la période d'induction ne correspond pas simplement à la mise en solution d'une couche d'oxyde recouvrant le métal.

Sans doute, une couche d'oxyde intervient et ralentit la dissolution. Müller et Hölzl,



(Fig. 8)

Dissolution dans l'acide chlorhydrique et dans la soude. Cubes d'Aluminium (Si 0,54%, Fe 0,62%) pesant 0 gr. 148

Heyrowski (1) ont montré que c'est en supprimant cette couche, par voie mécanique ou chimique, que l'on obtient une valeur du potentiel de dissolution peu différente de la valeur théorique; c'est seulement dans ces conditions que les variations du potentiel avec la concentration en ions Al dans la solution obéissent à la loi de Nernst.

D'après Seligman et Williams (2), les acides organiques attaquent plus facilement

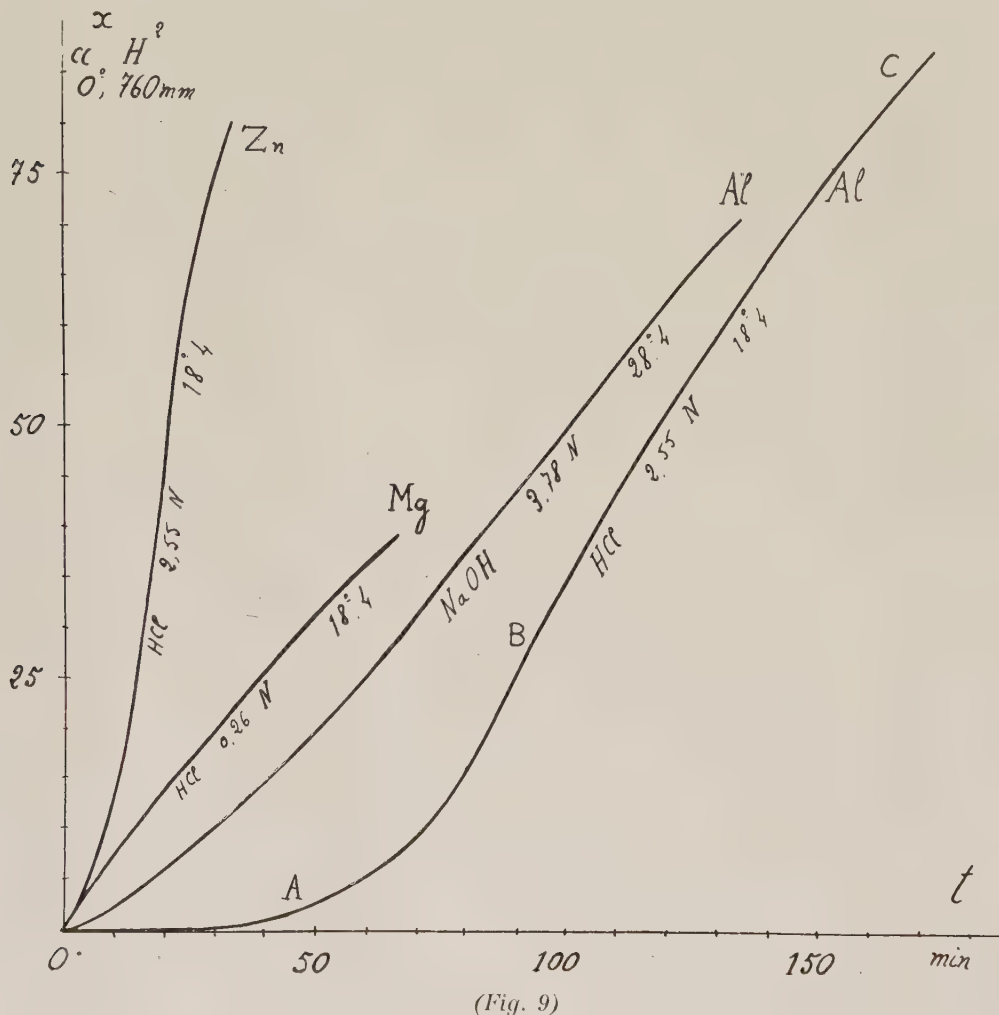
(1) Loc. cit.

(2) R. SELIGMAN et WILLIAMS. — J. Soc. Chemical Industry (1916) 35, p. 88.

l'aluminium lorsqu'ils sont anhydres; en présence d'eau, il se forme une pellicule d'oxyde qui retarde la dissolution.

Les recherches de Mylius (1) sur la résistance à la corrosion de l'aluminium montrent bien que le début de la dissolution dans HCl dépend beaucoup de la nature de la couche d'oxyde déposée par certains procédés à la surface du métal.

Sur la courbe « temps-dégagement » (courbe I, fig. 8) relative à la dissolution de l'aluminium (Si 0,54 %, Fe 0,62 %) dans HCl 2,55 N, on peut décomposer la période d'induction OAB en deux phases : au début (phase OA) le dégagement gazeux est à peine visible, les bulles d'hydrogènes qui se forment sont petites et adhèrent à la surface du métal; puis (phase AB) les bulles grossissent, le dégagement commence et va en s'accéléérant jusqu'à la fin de la période d'induction, marquée par le point d'inflexion B. La période normale de la dissolution est représentée en BC.



Le point d'inflexion B est plus net sur la courbe de la figure 9, relative à la dissolution Al (99,7 % Al) dans HCl. L'allure générale de cette courbe, abstraction faite de OA, est analogue à celle relative au zinc (fig. 9). Avec le magnésium, au contraire, on n'observe pas de période d'induction (détail de l'expérience au tableau XV) et la courbe « temps dégagement » se réduit à la phase précédemment désignée par BC.

(1) F. MYLIUS. — Z. f. anorg. Chemie 114 (1920) p. 27-64.

Z. f. Metallkunde 14 (1922) p. 234-244; 16 (1924) p. 81-90.

La méthode utilisée par MYLIUS consiste à attaquer par HCl un échantillon de surface déterminée et à suivre l'élévation de température de la solution; en divisant l'élévation maxima de la température par le temps nécessaire pour atteindre ce maximum, on obtient un indice qui traduirait assez exactement la résistance du métal à la corrosion. Il est donc possible qu'il y ait un certain rapport entre la période d'induction, pendant la dissolution du métal dans l'acide chlorhydrique, et sa résistance à la corrosion.

Tableau XV

VITESSE DE DISSOLUTION DU MAGNÉSIUM

315 cm³ HCl 0,26 N Température 18°4 Sans agitation

t min.	x cm ³ à 0° 760 mm.	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	100 K
0	0,0		
2	1,4	0,70	1,28
4	3,0	0,80	1,48
9	6,7	0,74	1,40
13	9,5	0,70	1,37
17	12,2	0,67	1,35
23	16,1	0,65	1,35
27	18,6	0,62	1,34
34	22,7	0,58	1,30
39	25,6	0,58	1,35
45	28,8	0,53	1,29
51	32,0	0,53	1,35
55	34,1	0,52	1,37
60	36,6	0,50	1,35
65	39,1	0,50	1,41

100 K = 1,35

Sur la partie gauche de la *figure 8* sont tracées les courbes « vitesse de dégagement-dégagement ».

Il est possible que le long de O A le phénomène principal soit la mise en solution de la couche d'oxyde. Si, au lieu de plonger directement le métal dans HCl, on l'attaque d'abord pendant deux minutes par NaOH (3,78 N) et, si l'on reprend ensuite la dissolution en liqueur chlorhydrique, on supprime à peu près la phase O A ; le dégagement commence aussitôt dans HCl, mais en conservant la phase A B, la période d'induction n'est pas supprimée, et l'allure générale de la courbe II (*fig. 8*) est analogue à celle du zinc (*fig. 9*).

Or, d'après Centnerszwer (1), le zinc est d'ordinaire « passif », sa passivité disparaît progressivement pendant la période d'induction; en particulier, le zinc devient « actif » par polarisation cathodique. On peut admettre, par analogie, qu'il en est de même pour l'aluminium, mais à un degré moindre.

Nous avons montré plus haut que l'épaisseur de métal dissoute pendant la période d'induction dépend de la vitesse de solidification et du laminage. Il est possible qu'au début de la dissolution, les impuretés telles que Fe Al³, relativement solubles, se dissolvent plus facilement que l'aluminium passif, et que l'hydrogène formé se dégage sur ce dernier en l'activant; les parties activées se dissolvent à leur tour et amènent la disparition progressive de l'aluminium.

L'activation complète nécessite la dissolution d'une masse de métal d'autant plus faible que les impuretés sont plus nombreuses. Ceci expliquerait la dépendance des valeurs de h et de la vitesse de solidification par solidification rapide, les impuretés sont plus intimement mêlées au métal et facilitent son activation. Pour la même raison, c'est l'aluminium le plus pur (99,7 % d'Al) (solidification lente) qui présente la plus forte valeur de h (0 cm. 025),

(1) Loc. cit.

et il est à prévoir que l'une des difficultés que présenterait l'étude de la dissolution de l'aluminium rigoureusement pur serait vraisemblablement la trop longue durée de la période d'induction.

La courbe III (*fig. 8*) est relative à la dissolution de l'aluminium dans la soude; on ne retrouve dans cette courbe que les portions relatives à ce que nous avons appelé les phases A B et B C dans la courbe I. Le point d'inflexion B' est, d'ailleurs, mal déterminé.

En résumé, dans la dissolution de l'aluminium ordinaire par l'acide chlorhydrique, *l'épaisseur du métal dissous pendant la période d'induction est faible et reste indépendante de la concentration et de la température; elle varie avec la composition et avec la rapidité de la solidification de l'aluminium, et elle est d'autant moins grande que le nombre de cellules électrolytiques formées avec les impuretés est plus élevé.*

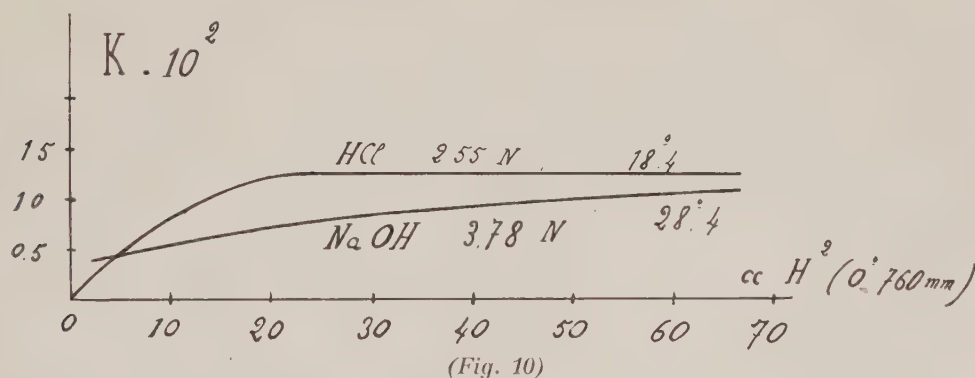
CHAPITRE VI

Sur la dissolution de l'aluminium ordinaire dans la soude

La théorie électro-chimique, qui rend assez bien compte de l'influence de la composition du métal et de son état physico-chimique sur sa dissolution dans HCl, s'applique également au cas de la dissolution dans la soude.

I. — Expériences préliminaires.

Nous avons cherché à déterminer la vitesse de dissolution K dans la soude dans les conditions où nous l'avions fait pour l'acide chlorhydrique. La première difficulté rencontrée a été la suivante : K ne prend pas une valeur constante et croît très lentement, mais régulièrement, pendant la durée d'une expérience. Cette lente augmentation de K est d'autant plus marquée, d'une expérience à l'autre, que la dissolution est plus rapide. Enfin, K augmente un peu plus vite au début de chaque expérience, comme s'il y avait également avec la soude une « période d'induction » mal délimitée.



(Fig. 10)
Dissolution dans l'acide chlorhydrique et dans la soude. Aluminium à 99,7 % Al. Échantillon de 0 gr. 118

Nous avons porté à la *figure 10* les courbes « dégagement-vitesse de dissolution K », obtenues avec de l'aluminium à 99,7 % Al, l'une avec HCl 2,55 N à 18°4, l'autre avec NaOH 3,78 N à 28°4. Les vitesses de dissolution sont du même ordre de grandeur, ce qui rend possible la comparaison des « allures » de K (courbes « temps-dégagement » *fig. 9*).

Afin de pouvoir comparer les expériences entre elles, nous avons, dans cette étude, utilisé des cubes de métal de masses aussi voisines que possibles, et nous avons adopté comme valeur de K , dans chaque expérience, la valeur moyenne obtenue entre les 40 et 60 premiers centimètres cubes dégagés; dans cet intervalle, K augmente d'environ 10 %. Les résultats obtenus de cette manière ont toujours été confirmés par la comparaison des courbes « temps-dégagement ».

La vitesse de dissolution croît avec la température et la concentration comme l'indique le tableau XVI (tôle d'aluminium Si 0,69 %, Fe 0,68 %).

Tableau XVI

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION

CONCENTRATION	TEMPÉRATURE	100 K
	degrés	
NaOH 1,37 N	18,4	0,1
3,78 N	18,4	0,25
—	28,4	0,45
—	38,4	0,85

II. — Influence de la composition, du recuit et de l'écrouissage.

1° EXPÉRIENCES

Le principale objet des expériences faites avec la soude était de rechercher si l'écrouissage diminuait la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire, comme cela avait été constaté avec HCl.

Quatre aluminiums de compositions différentes (solidification rapide) ont été utilisés; leur dissolution a été étudiée aussi bien avec la soude (3,78 N à 28°4) qu'avec l'acide chlorhydrique (2,55 N à 18°4), pour permettre la comparaison des effets des différents traitements et vérifier en même temps les résultats antérieurs.

Quelques expériences sur la soude ont été faites à 18°4, mais en petit nombre par suite de leur longueur excessive; elles confirment celles faites à 28°4, mais ne figurent pas au tableau XVII, où sont rassemblés les résultats obtenus.

Tableau XVII

HCl 2,53 N à 18°4 NaOH 3,78 N à 28°4

COMPOSITION.		ALUMINIUM	ALUMINIUM	ALUMINIUM	ALUMINIUM
		I	III	V	IV
{ Si %.....		0,22	0,34	0,54	0,33
	{ Fe %.....	0,15	0,52	0,68	1,28
<i>Traitements 100 K</i>					
1° Brut de coulée. Solidification rapide.....	NaOH	1,0	1,7	1,8	0,5
	HCl	1,23	6,05	5,8	4,08
2° Écroui par écrasement à la presse.....	NaOH	0,8	2,3	2,0	1,0
	HCl	1,08	3,4	3,8	3,17
3° Recuit 4 jours à 540°.....	NaOH	0,4	0,8	0,7	0,5
	HCl	0,38	2,64	2,05	5,89
4° Écroui, puis recuit 4 jours à 540°.....	NaOH	0,2	0,4	0,3	0,4
	HCl	0,26	1,33	1,64	4,1
5° Recuit 4 jours à 540°.....	NaOH	0,4	0,9	1,0	0,7
	HCl	0,36	1,45	1,55	4,2
6° Recuit 4 jours à 540°, écroui, puis recuit 15 heures à 540°.	NaOH	0,2	0,4	0,4	0,4
	HCl	—	1,59	1,56	5,04

A. — *Composition*. — Pour les trois premiers aluminiums (I, III et V), la vitesse de dissolution dans la soude croît avec la teneur en impuretés et, en particulier, avec la teneur en fer. Mais ceci n'est vrai que pour de faibles teneurs, et la vitesse de dissolution est déjà fortement diminuée avec 1,28 % de fer (aluminium IV). Ceci s'explique par la théorie électrochimique : le composé Fe Al^3 , sous la forme duquel se trouve la majeure partie du fer dans l'aluminium, constitue un résidu insoluble dans la soude, soit parce qu'il est lui-même inattaqué, soit parce qu'il laisse intact, après attaque, le fer qu'il renfermait et qui adhère à la surface du métal. La vitesse de dissolution croît avec le nombre de ces particules insolubles qui forment, avec le reste de l'aluminium, autant de cellules électrolytiques; mais, lorsque celles-ci sont trop nombreuses, l'insolubilité même de Fe Al^3 protège le métal et retarde la dissolution.

B. — *Recuit*. — Dans ce dernier cas, on peut, d'ailleurs, prévoir que les traitements thermiques auront peu d'influence sur la vitesse de dissolution, puisqu'ils ne modifient pas Fe Al^3 . On constate, en effet, que si le recuit diminue nettement la vitesse de dissolution des trois premiers aluminiums, pour les mêmes raisons qu'avec l'acide chlorhydrique, par contre, il ne change pas la dissolution dans la soude de l'aluminium renfermant 1,28 % de Fe (aluminium IV).

C. — *Écrouissage*. — L'écrouissage, à lui seul, diminue la vitesse de dissolution de l'aluminium dans HCl ; au contraire, il l'augmente dans le cas de la soude, qu'il s'agisse de métal brut de coulée ou de métal recuit avant l'écrouissage.

Seul, l'aluminium le plus pur fait exception; l'effet de l'écrouissage sur sa vitesse de dissolution est le même avec la soude comme avec l'acide chlorhydrique; il y a diminution de la vitesse de dissolution pour le métal brut de coulée, et il n'y a pas de changement appréciable pour le métal recuit.

Dans les deux cas où l'on constate, après écrouissage, une diminution de la vitesse de dissolution, il semble que le rôle du fer soit seulement secondaire. En effet, dans la dissolution par HCl , le composé Fe Al^3 est relativement soluble et doit peu affecter la dissolution de l'aluminium lui-même; dans le second cas, qui est celui de la dissolution de l'aluminium le plus pur dans la soude, le fer n'est qu'en très faible quantité dans le métal.

Au contraire, avec l'aluminium renfermant 1,28 % de fer, les seules variations sensibles de la vitesse de dissolution dans la soude sont observées après écrouissage du métal brut de coulée ou du métal recuit, et ce sont des augmentations.

D. — *Écrouissage et recuit combinés*. — Lorsque l'écrouissage est suivi de recuit, la vitesse de dissolution dans la soude est diminuée; cette diminution est même plus forte que celle obtenue par simple recuit du métal brut de coulée. Le recuit a son effet optimum sur la diminution de la vitesse de dissolution dans la soude lorsqu'il est précédé d'un écrouissage; c'est la raison pour laquelle les tôles d'aluminium, ayant été généralement recuites, sont moins attaquables par la soude que le métal provenant de leur fusion.

Il importe peu que l'écrouissage ait été lui-même précédé, ou non, d'un premier recuit.

2^e ESSAI D'INTERPRÉTATION

Si l'aluminium écroui, puis recuit, présente une vitesse de dissolution dans la soude nettement inférieure à celle du métal simplement recuit, la cause en est vraisemblablement dans la modification apportée par écrouissage à la structure du métal.

Au point de vue de la dissolution, les effets de l'écrouissage sont d'abord la dislocation du réseau dendritique formé par les impuretés et un changement plus ou moins profond de leur répartition et de leur cohésion; ensuite, la modification des potentiels de dissolution respectifs du métal et des impuretés par rapport à la liqueur d'attaque.

Le premier de ces effets se traduirait par une diminution de la vitesse de dissolution. Si la présence des cellules électrolytiques favorise la dissolution d'une manière générale, il est néanmoins possible que leur influence soit moindre lorsqu'elles sont isolées les unes des autres après la dislocation du réseau dendritique, que quand elles sont groupées et solidaires comme elles le sont avant écrouissage.

Cette différence devrait, d'ailleurs, s'atténuer lorsque la teneur en impuretés croît; aussi ne l'observe-t-on pas nettement avec les alliages à 3 % de cuivre, attaqués par HCl. Elle serait également très faible lorsqu'il n'y a presque pas d'impuretés, et, effectivement, l'écrouissage a peu d'influence sur la dissolution dans l'acide chlorhydrique de l'aluminium le plus pur.

Cela expliquerait aussi ce fait signalé antérieurement, que la vitesse de dissolution d'un aluminium profilé et recuit vers 600° n'est pas modifié par un second écrouissage à la presse.

Mais, cette diminution de la vitesse de dissolution, uniquement due au changement de structure provoqué par l'écrouissage, peut-être masquée par la modification apportée simultanément aux potentiels de dissolution et aux surtensions respectives du métal et de ses impuretés. En effet, l'écrouissage a pu augmenter la différence existant entre ces potentiels et faciliter d'autant la dissolution; mais, cela n'est sensible que si l'une des impuretés, au moins, est en proportion suffisante et si elle se distingue nettement du métal lui-même au point de vue électro-chimique, comme c'est le cas du composé Fe Al^3 vis-à-vis de la soude. Une telle modification des potentiels expliquerait qu'il n'y a augmentation de la vitesse de dissolution par simple écrouissage que dans les cas de dissolution, par NaOH, d'aluminiums renfermant une quantité appréciable de fer.

Lorsque l'on fait suivre l'écrouissage d'un recuit, les potentiels de dissolution du métal et de ses impuretés reprennent sensiblement leur valeur première et l'on n'observe plus que la diminution de la vitesse de dissolution, due au changement de structure. Dans la dissolution par HCl, de même que dans la dissolution par NaOH de l'aluminium le plus pur, ce changement de structure est seul à intervenir, aussi observe-t-on la diminution de vitesse immédiatement après écrouissage.

Il est malheureusement impossible de vérifier cette interprétation de l'influence de l'écrouissage par des expériences sur l'aluminium rigoureusement pur.

En résumé, la dissolution de l'aluminium ordinaire dans la soude présente plusieurs analogies avec la dissolution dans l'acide chlorhydrique : les impuretés libres favorisent la dissolution (sauf dans le cas où leur proportion est telle que leur insolubilité même protège le métal), tandis que leur mise en solution solide, par recuit suivi de refroidissement rapide, diminue la vitesse de dissolution, comme le laisse prévoir la théorie électro-chimique.

Avec l'acide chlorhydrique, comme avec la soude, la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire est modifiée par l'écrouissage : si l'écrouissage agissait seulement sur la structure de l'ensemble formé par le métal et ses impuretés, sans en altérer les propriétés électro-chimiques respectives, il aurait pour effet de diminuer la vitesse de dissolution.

CONCLUSIONS

Nous avons d'abord étudié l'influence, sur la dissolution de l'aluminium ordinaire dans l'acide chlorhydrique, des principaux facteurs expérimentaux suivants : concentration, température et agitation de la liqueur d'attaque; masse et état de la surface des échantillons. Nous avons ainsi établi que les anomalies observées dans la dissolution de l'aluminium ordinaire n'étaient pas dûes à une variation accidentelle de ces facteurs.

Nous avons, ensuite, cherché à expliquer ces anomalies par des différences d'état physico-chimique et de structure, dûes aux inégalités des traitements thermiques et mécaniques subis par les échantillons, et nous avons étudié systématiquement l'influence de la grosseur des grains, de la rapidité de solidification du métal, de sa composition, du recuit et de l'écroutissage. Les résultats suivants se rapportent à la période normale de la dissolution :

1° La grosseur des grains n'a pas d'influence sur la vitesse de dissolution, ainsi qu'il résulte de la comparaison d'éprouvettes d'aluminium présentant des états de recristallisation différents.

2° La rapidité de la solidification intervient dans la mesure où elle détermine la répartition des impuretés libres à travers la masse du métal. Les impuretés se trouvant d'autant mieux disséminées que la solidification est plus rapide, on observe, dans ces conditions, et conformément à la théorie électro-chimique, une augmentation de la vitesse de dissolution.

3° Après recuit, on observe une diminution ou une augmentation de la vitesse de dissolution suivant que les conditions de recuit entraînent la mise en solution solide d'une partie des impuretés, ou, au contraire, leur précipitation à l'état solide. L'effet d'un recuit déterminé sur la vitesse de dissolution pourrait être prévu, dans une certaine mesure, grâce aux diagrammes d'équilibre des alliages que forme l'aluminium avec ses principales impuretés.

4° L'écroutissage diminue la vitesse de dissolution de l'aluminium ordinaire dans l'acide chlorhydrique; ce fait paraît être en relation avec la modification qu'apporte l'écroutissage dans la structure de l'ensemble formé par le métal et par ses impuretés.

La période normale de la dissolution est précédée d'une « période d'induction » pendant laquelle la vitesse de dissolution par unité de surface croît. Nous avons montré que l'épaisseur du métal dissous pendant la « période d'induction » étant, pour un aluminium donné, indépendante de la concentration et de la température, permettait de caractériser cette phase initiale de la dissolution mieux que ne le ferait sa durée, variable avec les conditions expérimentales.

L'épaisseur du métal dissous pendant la « période d'induction » change d'un aluminium à un autre avec la composition et avec l'état physico-chimique. Tout se passe comme si, pendant la « période d'induction », le métal perdait progressivement sa passivité par la mise à nu des impuretés, son activation complète nécessitant la dissolution d'une épaisseur de métal d'autant plus faible que la teneur en impuretés est plus élevée et que leur dissémination est plus grande.

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

LA PASSIVITÉ DES MÉTAUX

Vu et approuvé :

Paris, le 22 Juillet 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'assesseur : JEAN PERRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

